ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
G. F. HÜTTIG † O. KRATKY F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY †

88. BAND, 6. (SCHLUSS-)HEFT
MIT 17 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 28. JANUAR 1958)

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
Feb 20 '58

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1957

Mh. Chem

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band 85 (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCH, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, die in der zweiten Hälfte der Monate Februar, April, Juni, August, Oktober und Dezember ausgegeben werden; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Kuffner*, Wien IX, Währinger Straße 38 (Tel. 32 26 25) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. 63 76 71 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

88. Band / 6. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie

Seite

Abel, E. Über einen bemerkenswerten Fall chemischer Induktion. (Kurze Mitt.) 1107

Balduin, H. Über die Reduktion von Metallchloriden mit Aluminium .. 1038

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Zur Mischkristallbildung in der isomorphen Gruppe: Anthracen, Phenanthren, Carbazol und Fluoren

Von

M. Brandstätter-Kuhnert und **H. Weiß**

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Innsbruck

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Mai 1957)

Entgegen den Ergebnissen der Makro-Thermoanalyse konnten bei der thermomikroskopischen Untersuchung der binären Systeme von Anthracen, Phenanthren und Carbazol keine einfachen Isomorphiebeziehungen gefunden werden. Auch die Systeme dieser drei Stoffe mit Fluoren erfuhren Korrekturen. Mit einer Ausnahme treten in allen Diagrammen Peritektika auf. Zur Untersuchung gelangten die Systeme:

Phenanthren-Carbazol: P = 7% Carbazol und 122°.

Anthracen-Carbazol: P = 66% Carbazol und 224°;

Min. = 5% Carbazol und 214°.

Fluoren-Anthracen: P_1 = 8% Anthracen und 118°;

P_2 = 58% Anthracen und 188°.

Fluoren-Carbazol: Typ I Roozeboom.

Die Systeme Phenanthren-Anthracen und Phenanthren-Fluoren waren bereits mikro-thermoanalytisch untersucht[4, 6].

Mit Acridin, das ebenfalls in der Literatur als lückenlos mischbar mit den drei genannten Stoffen gilt, konnten keine Isomorphiebeziehungen gefunden werden. Die drei Diagramme weisen Eutektika auf.

Phenanthren-Acridin: E = 44% Acridin und 62°.

Acridin-Anthracen: E = 4% Anthracen und 107°.

Acridin-Carbazol: E = 13% Carbazol und 105,5°.

Es wird noch das System Diphenyl-Fluoren beschrieben, das ein Peritektikum (49% Fluoren und 79°) und ein Minimum besitzt.

Als klassisches Beispiel für organische Stoffe mit kontinuierliche Mischkristallbildung galt bisher die Gruppe Anthracen, Phenanthren Carbazol. Nachdem *Garelli*[1] und später *Pascal*[2] für die drei binäre Systeme Mischkristallbildung nach Typ. I (Roozeboom) gefunden hatten wurden sie immer wieder zitiert, wenn isomorphe Stoffe mit lückenlose Mischkristallbildung aufgezeigt werden sollten. *Pascal* hat außerdem auch das ternäre System aufgenommen und es ebenfalls als lückenlo mischbar beschrieben.

1952 wurden die binären Systeme von *Kravchenko* und *Eremenko* neuerdings bearbeitet, wobei in die Untersuchungen auch Fluoren ein bezogen wurde, dessen thermodynamisches Verhalten im Gemisch mi Phenanthren der eine von uns schon früher beschrieben hat[4]. Da un die Originalliteratur zur Arbeit von *Kravchenko* und *Eremenko* leide nicht zur Verfügung stand, war es uns nicht möglich, aus den sic widersprechenden Angaben im Chem. Zbl. und in den Chem. Abstr ein genaues Bild von den Resultaten zu machen. Aus beiden Referate ist eindeutig zu entnehmen, daß die Systeme Phenanthren-Fluoren Anthracen-Carbazol und Anthracen-Phenanthren als kontinuierlic mischbar angegeben wurden. Im Chem. Zbl. wird dieser Gruppe noc das System Fluoren-Carbazol zugeordnet, während die beiden übrige Systeme Anthracen-Fluoren und Phenanthren-Carbazol nach diese Referat von den Autoren mit je einem peritektischen Punkt beschriebe sind. Nach dem Referat in den Chem. Abstr. tritt im System Phenanthren Carbazol eine kontinuierliche Mischkristallreihe auf. Hier werden di beiden Systeme Fluoren-Anthracen und Fluoren-Carbazol als peritektisch Typen beschrieben.

Unsere Untersuchungen, die mit Hilfe des Heizmikroskops nac den Methoden von *Kofler*[5] geführt wurden, erbrachten in allen Fälle neue Ergebnisse. Von den 6 Systemen, die vorerst hier diskutiert werde sollen, sind zwei bereits mit mikroskopischen Methoden untersucht das System Fluoren-Phenanthren[4], bei dem drei Kristallphasen gefunde wurden (stabilisierte Zwischenphase) und Phenanthren-Anthracen[6], das einen peritektischen Punkt besitzt. Es waren also noch vier binär Systeme dieser Gruppe zu untersuchen.

---

[1] *F. Garelli*, Gazz. chim. ital. **24**, II, 263 (1894); ref. Chem. Zbl. **1894 II** 771. — *Landolt-Börnstein*, 5. Aufl., Bd. I, S. 697. Berlin. 1923.

[2] *P. Pascal*, Bull. soc. chim. France **29**, 644 (1921); ref. Chem. Zbl. **1921 III**, 1283.

[3] *M. Kravchenko* und *A. P. Eremenko*, Zhur. Priklad. Khim. **25**, 66 (1952); ref. Chem. Abstr. **47**, 9742 (1953).

[4] *M. Brandstätter*, Mh. Chem. **81**, 806 (1950).

[5] *L.* und *A. Kofler*, Thermo-Mikromethoden. Innsbruck: Universitäts-Verlag Wagner. 1954.

[6] *A. Kofler*, Mh. Chem. **86**, 301 (1955).

Phenanthren-Carbazol

Der Knick in der Liquiduskurve ist so schwach ausgeprägt, daß das nach der Makromethode erhaltene Ergebnis, wonach eine kontinuierliche Mischkristallreihe vorliegen soll, ohne weiteres verständlich ist. Vor allem war es das Kontaktpräparat, das, wie in allen hier beschriebenen Fällen, einen wesentlichen Beitrag zur Erkenntnis der Zweiphasigkeit des Kristallisationsablaufes leistete. Läßt man nämlich ein vollständig geschmolzenes Kontaktpräparat auf dem Heiztisch langsam abkühlen, so sieht man nach spontaner Kristallisation des reinen Carbazols die Kristalle langsam in die Mischschmelze hineinwachsen. Die Kristalle wachsen aber nicht durch, sondern es tritt trotz kontinuierlicher Abkühlung ein kurzer Wachstumsstillstand auf, worauf sich plötzlich an der Kristallfront des Carbazols durch Keiminduktion neue Kristalle bilden, die rasch die restliche Mischzone durchwachsen und das reine Phenanthren zur Kristallisation bringen. Es können also eindeutig zwei Phasen unterschieden werden, Kristalle des Phenanthrentyps und des Carbazoltyps. Das System ist dem Typ. IV nach Roozeboom zuzuordnen.

Die Aufnahme des Diagramms stieß auf Schwierigkeiten, die durch den hohen Schmp. des Carbazols, verbunden mit starker Flüchtigkeit, bedingt waren. So mußten wir, wie früher schon bei der Mikro-Thermoanalyse von Campher und ähnlichen Stoffen, zwei Methoden kombinieren[7]. In den niederen Temperaturbereichen, in denen die Umwandlung zu beobachten war, arbeiteten wir mit Objektträger-Deckglaspräparaten, die in einer Silikonkammer[5] eingeschlossen waren. Bei höheren Temperaturen versagte diese Methode und wir verwendeten zugeschmolzene Kapillarröhrchen, die ebenfalls unter dem Mikroskop erhitzt wurden. Auf diese Weise wurden die Punkte der Liquiduskurve bestimmt. Die Schwierigkeiten, die sich bei der Bestimmung der Punkte für die Soliduskurve ergaben, konnten leider nicht ganz überwunden werden. Bis zu 50% Gehalt an Carbazol konnte der Schmelzbeginn der Gemische auf der Heizbank[8] bestimmt werden, bei Mischungen mit höherem Carbazolgehalt versagte diese Methode und der Schmelzbeginn konnte nur ungefähr an den Kapillarröhrchen ermittelt werden. Die Breite der Mischungslücke und der rechte Teil der Soliduskurve konnte daher nicht exakt festgelegt werden.

Gew.-% Carbazol:	0,	5,	6,	7,	8,	10,	12,	15,	20,
Schmp. ° C:	99,	115,	119,	120,	133,	141,	145,	154,	164,
Gew.-% Carbazol:	25,	30,	40,	50,	60,	70,	80,	90,	100.
Schmp. ° C:	174,	183,	198,	207,	216,	224,	231,5,	237,5,	244.

Das Peritektikum liegt bei 7% Carbazol und 122°.

Das Auftreten eines Typ. IV (Roozeboom) ist in dem System Phenanthren-Carbazol auf Isodimorphie zurückzuführen. Obwohl der peritektische Punkt bei 7% Carbazol liegt, kann bei 10% Carbazol noch gut

[7] *M. Brandstätter* und *H. Wachter*, Mh. Chem. **87**, 595 (1956).
[8] *L.* und *W. Kofler*, Mikrochem. **34**, 374 (1949).

der Schmelzpunkt der Phenanthrenphase bestimmt werden. Die Umwandlung in die Carbazolphase erfolgt langsam; die Kristalle des Phenanthrentyps, die in Form von Blättchen, Spiralen und sichelförmigen Gebilden vorliegen, werden von den Kristallen des Carbazoltyps, die als helle, flächenhafte Kristalle auftreten, aufgezehrt. Bei spontaner Kristallisation durch Auflegen auf eine kalte Unterlage entsteht aus der Mischschmelze bis zu 70% Carbazol noch die Phenanthrenphase, die dann bei der peritektischen Temperatur umgewandelt wird.

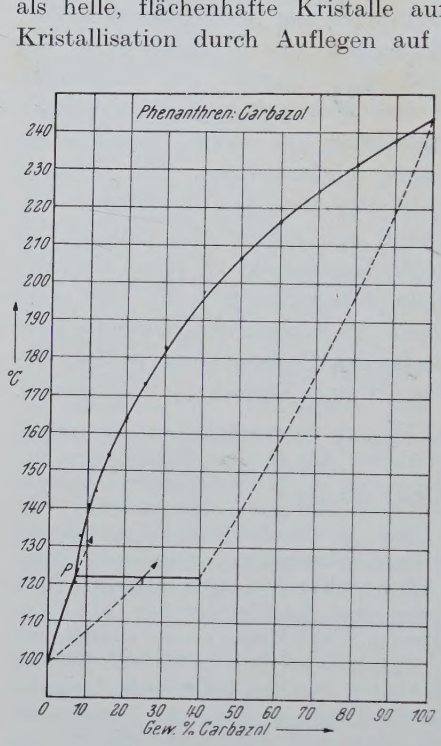


Abb. 1. Phenanthren-Carbazol

Eine der Umwandlung optisch ähnliche Erscheinung kann vor allem in den phenanthrenreichen Mischkristallen unterhalb der peritektischen Temperatur beobachtet werden. Derartige Umlagerungen wurden von *A. Kofler* an Mischkristallen von KNO_3-$NaNO_3$ und Phenanthren-Anthracen beschrieben. *A. Kofler*[6] betrachtet diese „periodischen Umlagerungen" als Vorgänge, die den zwischen der Solidus- und der Liquiduskurve notwendigen Konzentrationsausgleich durch Auflösung und Neubildung von Kristallen unterstützen. Es handelt sich dabei um keinen Phasenwechsel.

Besonders an den Korngrenzen der flächig ausgebreiteten Kristalle treten nach dem Beginn des Schmelzens (Soliduskurve) neue Kristallbildungen auf, die vor allem spiralige Formen zeigen. Sowohl Phenanthren als auch Carbazol gehören zu den Stoffen, bei denen aus der Dampfphase Spiralwachstum festgestellt wurde[9]. Auch beim Abkühlen der Mischschmelze konnte sehr dünnschichtiges Spiralwachstum beobachtet werden, so daß auch mit einem spiraligen Aufbau des ursprünglichen Kristallisates gerechnet werden kann. Allerdings liegt die Schichtdicke größtenteils unter der Erfassungsgrenze des Mikroskops. Es ist daher anzunehmen, daß zwischen den als Wachstumsspiralen bezeichneten Kristallbildungen und den von *A. Kofler* entdeckten Umlagerungsspiralen

[9] *M. Brandstätter*, Z. Elektrochem. **57**, 438 (1953).

kein prinzipieller Unterschied besteht. Das Spiralwachstum ist eben der optimale Wachstumsmechanismus für Realkristalle, der ein Wachsen mit geringstem Energieverbrauch zuläßt.

Anthracen-Carbazol

Auch hier war es vor allem das Kontaktpräparat, das Aufschluß über den Verlauf der Schmelzkurve gab. Wird ein Kontaktpräparat erhitzt, so ist etwa 1° unter der Schmelztemperatur des reinen Anthracens das Schmelzen eines Minimumstreifens zu beobachten. Erhitzt man nun über den Schmp. des Carbazols hinaus und läßt dann langsam abkühlen, so bilden sich vorerst spontan Kristalle des reinen Carbazols, die nur ein Stück in die Mischzone vorwachsen. Bei 224° erfolgt Bildung einer neuen Phase durch Keiminduktion an der Kristallfront der Carbazolmischkristalle. Diese neuen Kristalle wachsen dann auch in die reine Anthracenschmelze vor; sie gehören also dem Anthracentyp an.

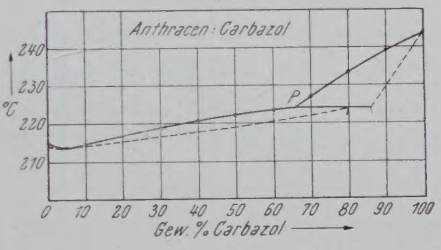


Abb. 2. Anthracen-Carbazol

Die Keiminduktion ist gerade bei diesem Beispiel schwer vom isomorphen Fortwachsen der Kristalle zu unterscheiden und es bedarf großer Geübtheit, um hier eindeutig den Phasenwechsel festzustellen. Die Kristallisationsversuche wurden bei äußerst langsamer Abkühlung vorgenommen.

Die Aufnahme dieses Systems wurde ebenfalls durch die große Flüchtigkeit der Substanzen und die hohen Temperaturen, bei denen die Schmelzpunkte liegen, sehr erschwert. Es konnte nur im Kapillarröhrchen gearbeitet werden, wobei nur die Punkte der Liquiduskurve genau zu bestimmen sind, während die Soliduskurve aus mehreren stark streuenden Ablesungen ermittelt wurde.

Gew.-% Carbazol:	0,	2,	4,	6,	10,	20,	30,
Schmp. ° C	215,	214,5,	214,	214,5,	215,	217,	219,
Gew.-% Carbazol:	40,	50,	60,	70,	80,	90,	100.
Schmp. ° C:	220,5,	222,5,	223,5,	228,	234,	239,5,	244.

Das Schmelzdiagramm besitzt einen peritektischen Punkt bei 66% Carbazol und 224° und außerdem ein Minimum bei 5% Carbazol und 214°. Die Festlegung der markanten Punkte erfolgte mit Hilfe von Kontaktpräparaten der Gemische.

Fluoren-Anthracen

Dieses System wurde von *Kravchenko* und *Eremenko*[3] erstmalig bearbeitet und das Auftreten eines Peritektikums festgestellt. Die Verfasser nehmen zwei Mischkristallreihen an.

Unsere Untersuchungen führten zur Feststellung von drei Kristallphasen, wobei die stabilisierte Zwischenphase den größten Bereich einnimmt.

Das Kontaktpräparat gibt Aufschluß über die etwas komplizierteren Verhältnisse in diesem System. Läßt man die Anthracenkristalle bei sehr langsamem Temperaturabfall in die Mischschmelze vorwachsen, so kann man bei 188° die Bildung einer neuen Kristallphase entlang der Kristallfront des Anthracens erkennen. Diese neuen Mischkristalle, die sich im Habitus kaum von der Anthracenphase unterscheiden, wachsen bei stetigem Sinken der Temperatur in der Mischzone weiter. Bei 118° erfolgt deutlich sichtbar eine neuerliche Keiminduktion einer dritten Phase, die den Fluorentyp darstellt. Während der peritektische Punkt auf der Fluorenseite auch im Diagramm deutlich zum Ausdruck kommt, ist das zweite Peritektikum so wenig signifikant, daß es ohne mikroskopische Untersuchung nicht aufgefunden werden kann. Die Bildung der Anthracenphase aus der Zwischenphase ist sehr schön an einer Mischung von 40% Fluoren und 60% Anthracen zu sehen.

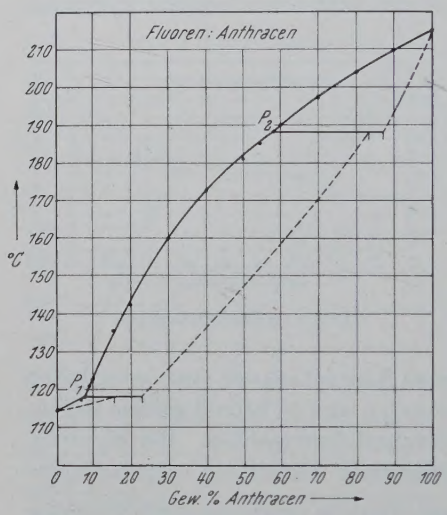


Abb. 3. Fluoren-Anthracen

Neben den Restkristallen der Zwischenphase fallen aus der Schmelze bei der peritektischen Temperatur längliche spindelförmige Kristalle mit lebhaften Interferenzfarben aus. Diese zehren dann die restlichen Kristalle der Zwischenphase auf. Die Zwischenphase, die im Bereich von 8% bis 58% Anthracen stabil ist, kann bei ihrer Entstehung sehr gut an einer Mischung mit 10% Anthracen verfolgt werden. Während das ursprünglich in der Fluorenphase vorliegende Kristallisat, das sich während des Erhitzens zu kleinen Blättchen und sichelförmigen Kristallen umgelagert hat, schmilzt, bilden sich neue Kristalle der Zwischenphase, die sich flächenhaft ausbreiten.

Die Punkte für die Liquiduskurve dieses Systems wurden in den höheren Temperaturbereichen wieder in Kapillarröhrchen bestimmt. Die nähere Untersuchung der Kristallisate erfolgte in der Silikonkammer.

Gew.-% Anthracen:	0,	7,	8,	9,	10,	15,	20,	30,
Schmp. ° C:	114,	117,	118,	121,	122,	137,	142,	159,5,

Gew.-% Anthracen:	40,	50,	55,	60,	70,	80,	90,	100.
Schmp. ° C:	172,5,	181,	185,	190,	197,	204,	209,	215.

Das Diagramm zeigt zwei peritektische Punkte. P_1 liegt bei 8% Anthracen und 118°, P_2 bei 58% Anthracen und 188°.

Fluoren-Carbazol

Auch dieses System ist in der Arbeit von *Kravchenko* und *Eremenko*[3] enthalten, da sich aber in diesem Fall die uns zur Verfügung stehenden Literaturreferate widersprechen, können wir dazu nicht Stellung nehmen.

Nach den Erfahrungen an den übrigen Substanzpaaren dieser Gruppe hätten wir auch in diesem System keine durchlaufende Mischkristallreihe erwartet. Es ist uns aber nicht gelungen, ein Peritektikum nachzuweisen, sondern es scheint hier ein Typ. I nach Roozeboom vorzuliegen.

Gew.-% Carbazol:	0,	10,	20,	30,	40,	50,	60,	70,	80,	90,	100.
Schmp. ° C:	114,	152,	174,	189,	200,5,	209,	217,	224,	231,	238,	244.

Die Mischkristalle dieser Stoffe zeigen wieder deutlich periodische Umlagerungen, die wohl durch das breite Schmelzintervall (zwischen Solidus- und Liquiduskurve ist eine maximale Differenz von über 40°) sehr begünstigt sind. Nach Einsetzen des Schmelzvorganges verdicken sich die Kristallränder, stülpen sich zu Blättchen vor und wachsen vielfach in Form von Spiralen, die mehrere Windungen besitzen. Da derartige Spiralen häufig an einem Ende von einer anderen Spirale aufgezehrt werden, während sie selbst noch im Wachsen begriffen sind und sich die Neubildung von Kristallen bei steigender Temperatur nach einiger Zeit wiederholt, kann diese Erscheinung trotz größter Ähnlichkeit mit Umwandlungsvorgängen doch von diesen unterschieden werden.

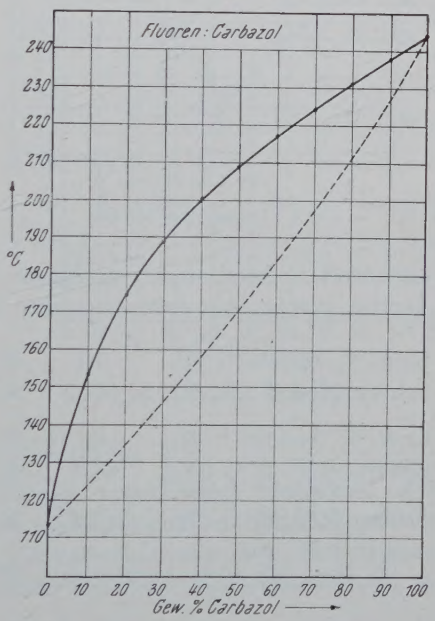


Abb. 4. Fluoren-Carbazol

Die isomorphe Gruppe Anthracen-Phenanthren-Carbazol wurde von *Pascal*[2, 10] durch Einbeziehung von *Acridin* um eine Substanz erweitert.

[10] *Landolt-Börnstein*, 5. Aufl., Erg.-Bd. III, S. 566. Berlin. 1935.

Pascal fand mit Acridin ebenfalls kontinuierliche Mischkristallreihen (Typ. III Roozeboom). Während in den anderen Fällen die Abweichung der früheren Untersuchungen von unseren Resultaten sehr verständlich ist, da die Kristallisationsverhältnisse zum Teil kompliziert sind und es vielfach unmöglich erscheint, ohne thermomikroskopische Methoden die Beziehungen der Stoffe zueinander aufzuklären, sind bei diesen drei Systemen mit Acridin die offensichtlich falschen Ergebnisse von früher überraschend. Wir konnten nämlich in keinem Fall auch nur geringe Mischbarkeit finden, vielmehr kamen wir zu dem Schluß, daß in allen drei Systemen ein Eutektikum auftritt.

Von Acridin sind fünf Modifikationen bekannt[11]. Während sich vier durch die Schmelzpunkte kaum unterscheiden lassen, sie schmelzen alle zwischen 110 und 109°, hebt sich Mod. V durch einen tieferen Schmp. (106°) etwas ab. Für unsere Untersuchungen hier kamen nur Mod. I und V in Betracht.

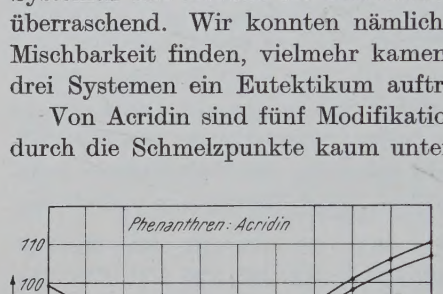


Abb. 5. Phenanthren-Acridin

Phenanthren-Acridin

Das Kontaktpräparat von Acridin und Phenanthren zeigt das übliche Verhalten von Stoffen, die ein Eutektikum bilden. Es lassen sich zwei eutektische Temperaturen entsprechend Mod. I und Mod. V bestimmen. Auch an den Gemischen können ab 45% Acridin jeweils zwei Schmelzpunkte festgestellt werden.

Gew.-% Acridin:	0,	10,	20,	30,	40,	43,	46,
Schmp. Mod. I °C:	99,	93,5,	87,	78,5,	68,5,	65,	64,
Gew.-% Acridin:	50,	60,	70,	80,	90,	100.	
Schmp. Mod. I °C:	72,5,	85,5,	94,	101,	106,5,	110.	
Schmp. Mod. V °C:	70,	82,5,	91,	97,	103,5,	106.	

E_1 liegt bei 44% Acridin und 62°, E_2 bei 45% Acridin und 60,5°.

Acridin-Anthracen

Zwischen Acridin V und Anthracen besteht eine Impfverwandtschaft, so daß sich im Kontaktpräparat an den Kristallen des Anthracens durch Keiminduktion Acridin V bildet. Das Eutektikum zwischen den beiden

[11] *A. Kofler*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 871 (1943).

Phasen liegt bei 103,5°. Meist tritt noch vor Erreichen der eutektischen Temperatur eine Umwandlung von Acridin V in Acridin I ein.

Gew.-% Anthracen:	0,	3,	5,	10,	20,	30,	40,
Schmp. ° C:	110,	108,	110,	123,	147,	166,	177,
Gew.-% Anthracen:	50,	60,	70,	80,	90,	100.	
Schmp. ° C:	186,	196,	203,	208,	212,	214.	

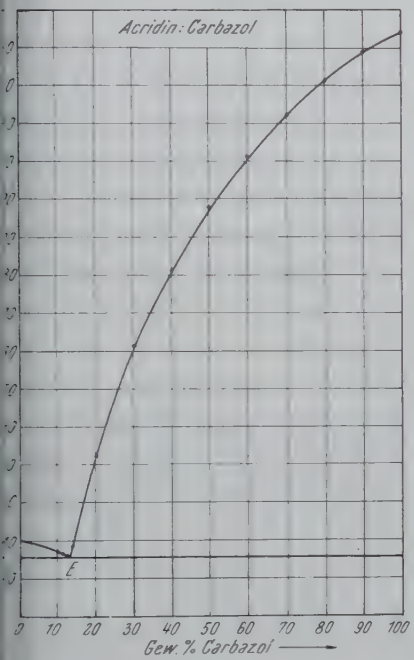


Abb. 6. Acridin-Carbazol

E_1 liegt bei 4% Anthracen und 107°, E_2 bei 3% Anthracen und 103,5°.

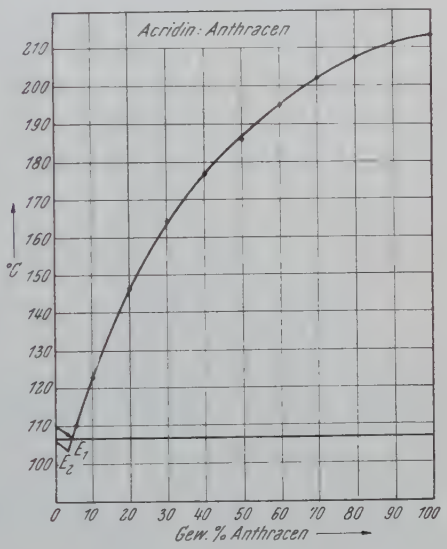


Abb. 7. Acridin-Anthracen

Acridin-Carbazol

Auch dieses System zeigt eindeutig eutektisches Verhalten. Alle Mischungen der beiden Substanzen kristallisieren aus der Schmelze in zwei Phasen, der überschüssigen Komponente und dem Eutektikum. Die Punkte der Liquiduskurve wurden auf der Carbazolseite wieder im Kapillarröhrchen bestimmt.

Gew.-% Carbazol:	0,	10,	11,	12,	14,	20,	30,
Schmp. ° C:	110,	108,	107,	106,	108,	132,	162,
Gew.-% Carbazol:	40,	50,	60,	70,	80,	90,	100.
Schmp. ° C:	182,	198,	212,	222,	231,	239,	244.

Das Eutektikum liegt bei 13% Carbazol und 105,5°.

Diphenyl-Fluoren

Es soll noch das System Diphenyl-Fluoren mitgeteilt werden, das gelegentlich in der Literatur unter den isomorphen Substanzpaaren aufgezählt wird, ohne daß es bisher genauer untersucht wurde.

Das Kontaktpräparat gibt wieder die Möglichkeit, den Grundtyp des Schmelzdiagrammes festzulegen. Läßt man die Kristallfront vom reinen Fluoren aus in die Mischschmelze vorwachsen, so erfolgt bei 79° die Keiminduktion einer neuen Phase. Diese Kristalle wachsen in das reine Diphenyl weiter. Beim neuerlichen Erhitzen des Präparates nun ist ein sehr flaches Minimum zu beobachten, die peritektische Temperatur kann ebenfalls festgestellt werden. Das Verhalten ist ganz ähnlich wie das von Anthracen-Carbazol, die Arbeitsbedingungen sind durch die tiefe Temperaturlage viel günstiger, so daß dieses Beispiel zum Studium von derartigen, durch sehr ähnlichen Kristallhabitus schwer unterscheidbaren Mischkristallphasen geeignet erscheint.

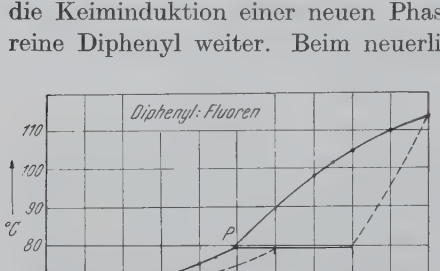


Abb. 8. Diphenyl-Fluoren

Der Phasenwechsel ist in einem Gemisch mit 60% Fluoren gut zu beobachten. Die Umwandlung erfolgt in der Weise, daß die Restkristalle der Diphenylphase, die in kleinen Blättchen vorliegt, von schlagartig auftretenden Kristallen der Fluorenphase aufgezehrt werden. Die Punkte der Liquiduskurve wurden an Objektträger-Deckglaspräparaten, die mit Silikonmasse umrandet waren, die der Soliduskurve auf der Heizbank bestimmt.

Gew.-% Fluoren:	0,	5,	10,	15,	20,	25,	30,	35,	40,
Liquiduspunkt ° C:	70,	69,	68,5,	69,	69,5,	70,	71,5,	73,	75,
Soliduspunkt ° C:	—	68,5,	68,5,	—	68,	—	70,	—	72,

Gew.-% Fluoren:	45,	50,	60,	70,	75,	80,	90,	100.
Liquiduspunkt ° C:	76,5,	79,	90,	97,5,	101,	104,5,	110,5,	114.
Soliduspunkt ° C:	—	75,	79,	79,	—	79,	97,	—.

Das Peritektikum liegt bei 49% Fluoren und 79°, das flache Minimum bei 68,5°.

Untersuchungen an Carboxymethylcellulose

IV. Optische Untersuchungen

Von

J. Schurz und **E. Kienzl**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Mai 1957)

Es werden UV-spektrographische, IR-spektrographische und röntgenographische Untersuchungen an Natrium-Carboxymethylcellulose beschrieben. Während die spektrographischen Untersuchungen zeigen, daß keine wesentlichen Fremdgruppen im chemischen Sinn vorhanden sind, ergibt sich aus dem Röntgendiagramm, daß noch Reste der Kristallite der Cellulose II vorliegen (Heizkörper). Diese kristallinen Reste werden mit den in Lösungen beobachtbaren „Gelkörpern" identifiziert.

Einleitung

Natrium-Carboxymethylcellulose (Na-CMC) ist eine ungemein vielseitig verwendbare Substanz. Neben ihren bekannten Einsatzgebieten ergibt sich infolge ihrer bemerkenswerten rheologischen Eigenschaften auch die Möglichkeit, sie überall dort einzusetzen, wo dergleichen Eigenschaften gefordert werden; ein markantes Beispiel wäre der Ersatz der Bohrschlamme (Bentonit) für die Spülflüssigkeiten der Erdölbohrungen durch Na-CMC-Lösungen. Naturgemäß erhebt sich nun die Frage, wie die Eigenschaften der Na-CMC mit ihrer Struktur zusammenhängen, und damit die Aufgabe ihrer genauen Erforschung, um anschließend jede gewünschte Eigenschaft durch entsprechende Lenkung des Herstellungsprozesses realisieren zu können.

Tatsächlich sind schon viele Arbeiten zu dieser Problemstellung bekannt. *Timell* und *Spurlin*[1] haben die Verteilung der Substituierung untersucht; das gleiche Ziel hatte eine neuere Studie an Hydroxyäthyl-

[1] *T. E. Timell* und *H. M. Spurlin*, Svensk Papperstidn. **55**, 1 (1952).

cellulose[2]. *E. Wurz*[3] befaßte sich mit dem Lösungszustand, insbesondere den Quellkörpern sowie mit der DP-Bestimmung. Mit den interessanten rheologischen Eigenschaften befaßten sich neuerdings Forscher der Hercules Powder Company[4]. Sie fanden, daß Na-CMC-Lösungen stets aus einer Solphase und einer wechselnden, durch Zentrifugieren abtrennbaren Gelphase bestünden, wie dies auch schon *Wurz* gefunden hatte. Die Solphase sollte im wesentlichen aus Makromolekülen bestehen und ein gewöhnliches, nicht *Newton*sches Fließverhalten zeigen (pseudoplastisch), während die Gelphase thixotrop, ja unter Umständen sogar rheopex sein kann. (Mit starken Schubkräften hergestellte Lösungen sind rheopex.) Die genannten Autoren meinen, daß die Gelphase aus nicht dispergierten Kristallitüberresten besteht (nach *G. Dürig* und *A. Banderet*[5] soll die Gelphase röntgenographisch noch partiell kristallin sein), welche die übrigen gelösten Makromoleküle zu verhältnismäßig großen Aggregaten zusammenhalten (*Van-der-Waals*- und elektrostatische Kräfte), ähnlich wie „eine Klette ein Büschel Haare". Schubkräfte können diese Aggregate zerreißen und erzeugen so die thixotropen Effekte, die sich unter Umständen über 24 Stdn. erstrecken können. Aus den Hysteresisschleifen der Rheogramme kann man recht weitgehende Schlüsse über die Gebrauchseigenschaften einer Na-CMC ziehen. In NaOH dagegen, ab etwa 5%, finden wir molekulare Dispersion, wie die obigen Autoren in Übereinstimmung mit eigenen Untersuchungen[6] finden. *A. B. Savage*[7] findet, daß die Temperaturabhängigkeit von Na-CMC in Wasser exponentiell verläuft, man erhält Gerade im $\log \eta/t$ °C-Diagramm, jedoch sind die Abkühlungskurven tiefer, wenn auch parallel zu den Erhitzungskurven, was mit der Erfahrungstatsache übereinstimmt, daß Na-CMC beim Erhitzen über etwa 80° einen irreversiblen Viskositätsverlust erfährt. Auch das Grenzflächenverhalten von CMC wurde neuerdings studiert, so untersuchten *L. J. Th. Hughes* und *D. B. Fordyce*[8] die Wassersorption an CMC; und *J. Stawitz, W. Klaus* und *H. Krämer*[9] studierten mittels radioaktiver Markierung das Verhalten von CMC/Wasser-Lösungen an Textilfasern; interessanterweise konnten sie keine Adsorption nachweisen, nur eine sehr geringfügige Menge CMC wurde trotz Spülen zurückgehalten (okkludiert). Zahlreiche

---

[2] *I. Croon* und *B. Lindberg*, Svensk Papperstidn. **59**, 794 (1956).

[3] *E. Wurz*, Österr. Chem.-Ztg. **54**, 66 (1953); **55**, 216 (1954); **56**, 285 (1955).

[4] *E. H. de Butts, J. A. Hudy* und *J. H. Elliott*, Ind. Eng. Chem. **49**, 95 (1957). — *E. Ott* und *J. H. Elliott*, Makromol. Chem. **18/19**, 352 (1956).

[5] *G. Dürig* und *A. Banderet*, Helv. Chim. Acta **33**, 1106 (1950).

[6] *J. Schurz, H. Streitzig* und *E. Wurz*, Mh. Chem. **87**, 520 (1956). — *J. Schurz* und *H. Streitzig*, ibid. **87**, 632 (1956); **88**, 325 (1957).

[7] *A. B. Savage*, Ind. Eng. Chem. **49**, 99 (1957).

[8] *L. J. Th. Hughes* und *D. B. Fordyce*, J. Polymer. Sci. **22**, 509 (1956).

[9] *J. Stawitz, W. Klaus* und *H. Krämer*, Kolloid-Z. **150**, 39 (1957).

Untersuchungen, auch neueren Datums, befassen sich mit der Polyelektrolytnatur von CMC. Die vielen Arbeiten, die das abnorme Viskositätsverhalten behandeln, sollen hier nicht besprochen werden (für Literaturhinweise vgl. [10, 11, 12]). Doch soll erwähnt werden, daß schon vor einiger Zeit versucht wurde, mittels Leitfähigkeitsmessungen den Substitutionsgrad zu bestimmen[13] (Leitfähigkeitstitration mit HCl) und eine neuere Arbeit[14] befaßte sich ebenfalls mit der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Substitutionsgrad bei wäßrigen CMC-Lösungen. Es ergab sich, daß die Leitfähigkeit mit zunehmendem Substitutionsgrad abnimmt. In Wasser Äthanol-Gemischen nimmt sie mit wachsendem Äthanolgehalt ab. Nach den Autoren hängt die Leitfähigkeit von der Zahl der unsubstituierten OH-Gruppen ab. *L. Allgen* und *S. Roswall*[15] studierten das dielektrische Verhalten von CMC/Wasser und fanden ein DK-Inkrement im Gegensatz zu den meisten anderen Polysacchariden, welches der dissoziierbaren Carboxylgruppe zugeschrieben wurde. Das Dipolmoment ergab sich zu ungefähr 1000 D für das CMC-Molekül. Aus Dispersionsmessungen ergibt sich der Schluß, daß konzentrationsabhängige Aggregierungen vorkommen (die Wendepunkte der Dispersionskurven wandern bei sinkender Konzentration gegen niedrigere Frequenzen). Aus der Relaxationszeit ergibt sich für eine Lösung der Konzentration 0.0023% ein Molekulargewicht von etwa 460000 (DP 2300); dieser Wert ist offenbar um das 4- bis 5fache zu hoch. Obwohl die Abschätzung des Molekulargewichtes aus der Relaxationszeit ganz grob ist, wird man diesen Wert wohl Aggregaten zuordnen müssen. Die Analogie dieser Resultate zu denen unserer rheologischen Studien ist beachtlich.

In der vorliegenden Arbeit haben wir das UV-Spektrum von CMC-Lösungen und das IR-Spektrum von festem CMC aufgenommen. Schließlich wurde noch eine Röntgenaufnahme von CMC-Pulver hergestellt. Es soll nun untersucht werden, was diese Experimente zu unserer Kenntnis der Struktur von CMC beitragen können.

Experimentelles

Die untersuchte Probe war ein kommerzielles Präparat von Na-CMC, Polyfibron C, das uns von der Zellulosefabrik Hinterberg freundlicherweise

[10] *E. Ott* und *J. H. Elliott*, Makromol. Chem. **18/19**, 352 (1956).

[11] *E. Ott* und *H. M. Spurlin*, Cellulose and Cellulose Derivatives, S. 937. New York: Interscience. 1954.

[12] *H. Inagaki*, *S. Hotta* und *U. M. Hirami*, Makromol. Chem. **23**, 1 (1957).

[13] *R. W. Eyler*, *E. D. Klug* und *F. Diephuis*, Analyt. Chemistry **19**, 24 (1947).

[14] *A. Horovic*, *R. Stamenkovic* und *V. Dragovic*, Glasn. hem. drusta **20**, 95 (1955); ref. Kolloid-Z. **145**, 185 (1956).

[15] *I. Allgen* und *S. Rosswall*, J. Polymer. Sci., Sonderheft Makromol. Kolloquium Uppsala (1953).

zur Verfügung gestellt wurde. Seine von *E. Wurz*, Hinterberg, ermittelte Daten waren:

DP	510
Quellkörpergehalt	41%
Substitutionsgrad	0,7
Quellkörper in 6% NaOH	0,2—1,3

Wir konnten noch einen Wassergehalt von 7,35% feststellen. Von dieser Substanz nahmen wir die UV-Spektren in einem *Beckman*-DU-Gerät auf; vor den spektroskopischen Aufnahmen wurden die Lösungen durch Zentrifugieren von Gelkörpern befreit. Das IR-Spektrum wurde in einer KBr-Pille (also an der festen Probe) in einem *Perkin-Elmer*-Doppelstrahlgerät ermittelt. Schließlich wurde noch röntgenographisch eine einfache Pulveraufnahme in der *Mark*-Kapillare durchgeführt, wobei die Daten waren: Cu mit Ni-Filter, flache Film, Belichtung 42 Stdn., Abstand Film—Präparat 80 mm, Blende 0,4 a

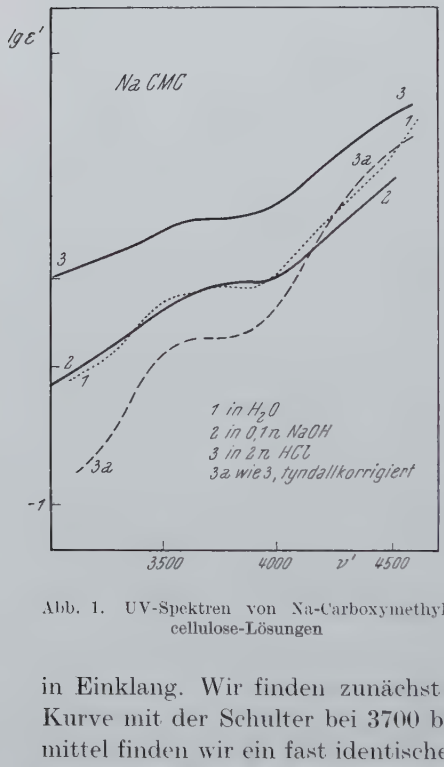


Abb. 1. UV-Spektren von Na-Carboxymethylcellulose-Lösungen

Ergebnisse und Diskussion

1. *Die UV-Spektren:* UV-Untersuchungen an CMC wurden schon von *Treiber* durchgeführt[16]. Er fand, daß im wesentlichen das UV-Spektrum der Cellulose vorliegt, also eine recht schwache Eigenabsorption im Gebiet um 3700 mm^{-1}, die sich in der Absorptionskurve als eine Schulter äußert und die wahrscheinlich der Acetalkonfiguration zukommt, was neuerdings wieder durch Modellversuche wahrscheinlich gemacht wurde[17]. Unsere Ergebnisse, Abb. 1 dargestellt, stehen damit in Einklang. Wir finden zunächst für Na-CMC in Wasser die erwartete Kurve mit der Schulter bei 3700 bis 3800 mm^{-1}. In NaOH als Lösungsmittel finden wir ein fast identisches Spektrum. Wenn wir HCl zusetzen, um die freie Säure zu erhalten, so erfolgt zunächst eine allgemeine Erhöhung und Verflachung der Absorptionskurve, die zweifellos auf Kosten einer stark vermehrten *Tyndall*-Streuung geht. Damit scheint eine leichte Rotverschiebung der Schulter verbunden zu sein, doch ist dieser Effekt äußerst schwach. Nach Anbringung einer graphischen *Tynda-*

[16] *E. Treiber* und *W. Felbinger*, Papier **7**, 13 (1953). *E. Treiber*, Kolloid-Z. **130**, 39 (1953).

[17] *J. Schurz* und *E. Kienzl*, Mh. Chem. **88**, 78 (1957).

Korrektur an der letzten Kurve erhalten wir ein Spektrum, das wiederum die — nun deutlich ausgeprägte — Schulter bei 3700 mm $^{-1}$ zeigt und auch in der Höhe der Extinktion ($\log \varepsilon' \sim 0{,}7$ bis 1) der Cellulose entspricht. Der Neigungskoeffizient der *Tyndall*-Geraden ergab sich zu 1,45, dies deutet auf Teilchen größer als 850 mμ hin.

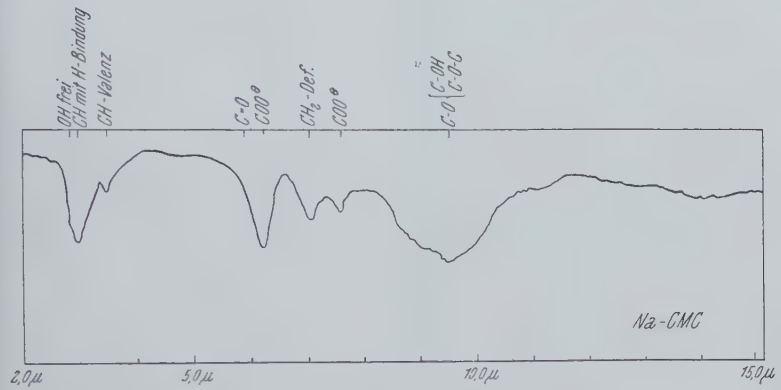


Abb. 2. IR-Spektren von Na-Carboxymethylcellulose (fest, in KBr gepreßt)

2. *Das IR-Spektrum:* Das IR-Spektrum der festen Na-CMC ist in Abb. 2 wiedergegeben. Es können alle beobachteten Banden recht eindeutig zugeordnet werden, und zwar in folgender Weise:

2,94 μ OH mit H-Brücken,
3,5 „ CH-Valenz,
6,24 „ COO-Anion,
7,06 „ CH_2-Def.,
7,56 „ COO-Anion,
9,5 „ C—O-Valenz (in COH und COC).

Da keine Bande der freien C=O-Gruppe ersichtlich ist (5,8 bis 5,9), liegen offenbar alle Carboxyle als Na-Salz vor und Carbonyle sind nicht in nennenswerter Menge vorhanden. Ebenso scheinen die meisten OH-Gruppen durch H-Brücken beansprucht zu sein, denn an der Stelle der freien OH-Gruppen (2,8 μ) sehen wir höchstens eine kleine Ausbuchtung. Jedoch wird man hier infolge der Breite der Banden wohl nichts Quantitatives sagen können, und überdies ist zu bedenken, daß auch Wasser, welches sowohl aus der Na-CMC als auch aus dem KBr der Pille stammen kann, bei 2,9 und 6,1 μ absorbiert. So entspricht das IR-Spektrum im großen und ganzen der Erwartung und zeigt, daß keine Fremdgruppen in größerer Menge vorhanden sein können.

3. *Röntgen:* Die Röntgenaufnahme zeigt drei Ringe (Abb. 3), wovo der größte verhältnismäßig gut ausgebildet, der mittlere schwach un verwaschen und der kleinste gerade noch zu sehen ist. Diesen Ringen ent sprechen die Abstände: 4,43 mittel, 9,4 Å schwach, 26,2 sehr schwach. Wir wissen nu aus vielen anderen Unter suchungen[18], daß im Cellulose kristallit der Cellulose II di stärksten Nebenvalenzbindun gen zwischen den Ebenen de Glukoseringe vorliegen, was zu Folge hat, daß die entlang de A_0-Netzebenen in Richtung Ring - zu - Ring aufgefädelter Glukosereste gewissermaßen al Reaktionseinheiten fungieren („Heizkörper") und die betref fenden Bindungen besonder fest sind. Dies sind aber di Bindungen, die dem Netz ebenenabstand A_3 entsprechen welcher 4,43 Å beträgt. Wir werden daher wohl annehmen dürfen, da der relativ gut ausgebildete 4,43-Å-Ring diesem A_3-Abstand entsprich — vielleicht ist damit auch de A_4-Abstand (4,05 Å) verschmol zen. Wenn nun diese „Heiz körper" reagieren, so muß ih gegenseitiger Abstand in Rich tung Kante-zu-Kante aufge weitet werden (dies ist zugleich die Richtung, in der di schwächsten Bindungen vor liegen). Einer solchen Aufwei tung entlang der A_3-Ebene könnte nun der gefundene schwache 9,4-Å-Ring entspre chen. Offenbar geht diese Auf weitung sehr ungleichmäßig vor sich und die Ordnung ist so schlecht, daß gerade noch ein schwache Röntgeninterferenz zustande kommt. Diese Verhältniss sollen durch die Skizze Abb. 4 (Gitterzelle der Cellulose II) etwa

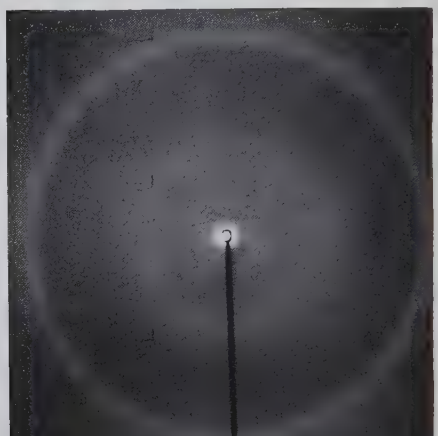


Abb. 3. Röntgendiagramm von fester Na-Carboxymethylcellulose

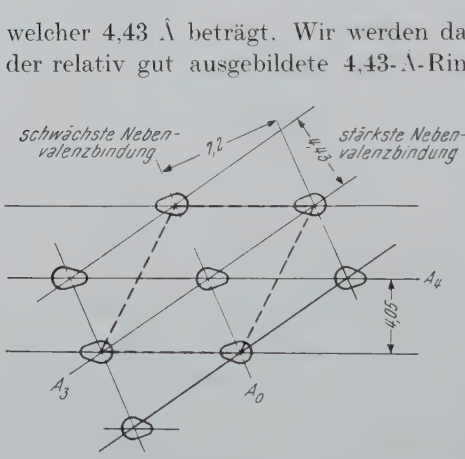


Abb. 4. Schematische Darstellung der Gitterzelle von Cellulose II

[18] Vgl. *J. Schurz*, Z. physik. Chem., N. F. 5, 261 (1955).

verdeutlicht werden. Aus diesen Befunden würde also, wenn unsere Interpretation stimmt, folgen: die Bildung der Na-CMC konnte die Kristallite der Cellulose II nicht vollständig zerstören, insbesondere die Bindungen innerhalb der A_0-Netzebenen sind noch zum Teil vorhanden, das heißt ein Teil der „Heizkörper" ist noch intakt (dieser Befund ist zu erwarten und deckt sich mit vielen anderen Experimenten bei Cellulosederivaten). Damit ist aber auch erklärt, wieso die Na-CMC-Lösungen einen so hohen Anteil von Gelkörpern haben: diese „Heizkörper", das heißt Kristallite, bilden wahrscheinlich die Gelkörper! Es wäre interessant zu untersuchen, ob ein Zusammenhang zwischen dem Gelkörpergehalt und dem Röntgendiagramm aufzufinden ist. Man müßte annehmen, daß ein Präparat, das keine Spur mehr von Röntgeninterferenzen der Cellulose II zeigt, auch nur mehr unbedeutende Mengen von Gelkörpern enthält. Es ist also zu vermuten, daß eine röntgenographische Verfolgung der Carboxymethylierung Aussagen über den Grad des „Durchreagierens" ermöglichte.

Wir danken unserem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. *O. Kratky*, für sein förderndes Interesse. Der Zellulosefabrik Hinterberg, besonders Herrn Dr. *E. Wurz*, danken wir für die Überlassung des Materials, und der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung für finanzielle Unterstützung.

Eine amperometrische Methode zur Bestimmung des Amylosegehaltes von Stärke verschiedener Getreidearten und -sorten*

Von

O. Brunner und C. Lentner

Aus dem Institut für Chemie der Hochschule für Bodenkultur in Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. Juli 1957)

Es wird eine einfache Methode zur Bestimmung des Amylosegehaltes von Stärke verschiedener Getreidearten beschrieben. Die Stärke wird aus dem Untersuchungsmaterial mit Perchlorsäure herausgelöst und in dieser Lösung der Gehalt an Amylose amperometrisch bestimmt. Auf diese Weise wurden 16 Sorten von Weizen, Roggen, Gerste und Hafer auf den Amylosegehalt der Stärke untersucht.

Der Gehalt an Amylose in den verschiedenen natürlichen Stärkearten variiert stark. Während die Waxy-Typen der Getreidestärken nur wenig oder keine Amylose enthalten[1], wurden in verschiedenen Erbsensorten bis zu 70% Amylose gefunden[2, 3]. Eine Ausnahme bildet auch der Amylosegehalt von über 70% in Mais vom „sugary"-Typ[4]. Im allgemeinen bestehen die einzelnen Stärkearten zu 20 bis 30% aus Amylose.

Da die chemischen und physikalischen Eigenschaften der beiden Stärkeanteile — Amylose und Amylopektin — verschieden sind, ist die Zusammensetzung der Stärke nicht nur theoretisch, sondern auch

* Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* mit den aufrichtigsten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] *R. W. Kerr*, Chemistry and Industry of Starch, S. 191. New York: Academic Press. 1950.

[2] *J. P. Nielsen* und *P. C. Gleason*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **17**, 131 (1945).

[3] *G. E. Hilbert* und *M. M. MacMasters*, J. Biol. Chem. **162**, 229 (1946).

[4] *G. M. Dunn*, *H. H. Kramer* und *R. L. Whistler*, Agronomy J. **45**, 101 (1953).

überall da von praktischer Bedeutung, wo Stärke und stärkehaltige Rohstoffe Verwendung finden. Die ausgezeichneten Eigenschaften von Amylosefilmen[5] haben es wünschenswert erscheinen lassen, Getreidesorten aufzufinden oder zu züchten, deren Stärke von vornherein einen so hohen Amylosegehalt aufweist, daß sich zur industriellen Verwendung eine Trennung der beiden Bestandteile erübrigt. Untersuchungen über den Amylosegehalt europäischer Getreidesorten liegen unseres Wissens nicht vor; auch in den USA wurde fast ausschließlich Weizen auf den Gehalt an Amylose hin geprüft.

Die quantitative Bestimmung des Amylosegehaltes kann kolorimetrisch, potentiometrisch und amperometrisch erfolgen. Zur potentiometrischen Bestimmung ist eine Isolierung der Stärke nötig, eine in vielen Fällen zeitraubende Arbeit, die außerdem nie quantitativ erfolgt, so daß die Zusammensetzung der isolierten Stärke nicht unbedingt mit der Zusammensetzung der Gesamtstärke des Untersuchungsmaterials übereinstimmen muß. Zur kolorimetrischen Bestimmung ist für jede Stärkeart ein Amylosepräparat als Bezugsubstanz nötig; außerdem bildet die verhältnismäßig geringe Stabilität der Amylose-Jodsorptionsverbindung eine Fehlerquelle.

Für eine schnelle und routinemäßige Amylosebestimmung in Getreide erschien uns die amperometrische Methode am geeignetsten. Eine amperometrische Methode der Amylosebestimmung — eine Adaptation der „dead stop"-Methode von *Foulk* und *Bawden* — verwendeten erstmals *B. L. Larson, K. A. Gilles* und *R. Jenness*[6]. Der Vorteil der amperometrischen Amylosebestimmung liegt darin, daß hier die Möglichkeit besteht, auf eine Stärkeisolierung verzichten zu können, indem man die Stärke aus dem feingemahlenen Untersuchungsmaterial mit Perchlorsäure herauslöst und in dieser Lösung direkt die Amylose amperometrisch bestimmt. Perchlorsäure eignet sich recht gut, um Stärke in eine stabile kolloidale Lösung überzuführen[2].

Über die Selektivität dieser Extraktion finden sich in der Literatur nur wenige Angaben. Proteine werden größtenteils denaturiert und gehen nicht in Lösung, ebenso bleiben Cellulose und Pentosane ungelöst. Mono- und Oligosaccharide werden durch 80%igen heißen Alkohol entfernt[2]. *G. W. Pucher* und Mitarbeiter[7] reinigen die extrahierte Stärke durch Umfällen mit Jodlösung, finden aber nur geringe Differenzen gegenüber der ursprünglichen Methode, so daß der Vorteil einer etwas größeren Genauigkeit den Nachteil einer wesentlich längeren Arbeitsdauer bei Serienanalysen kaum aufzuwiegen vermag. Perchlorsäurekonzentration, Extraktionstemperatur und -zeit sind so zu wählen, daß keine Hydrolyse der Stärke erfolgt, dennoch die Extraktion quantitativ verläuft. Eine allgemeingültige Vorschrift kann wohl nicht

[5] *I. A. Wolff, H. A. Davis, J. E. Cluskey, L. J. Gundrum* und *C. E. Rist*, Ind. Eng. Chem. **43**, 915 (1951).

[6] *B. L. Larson, K. A. Gilles* und *R. Jenness*, Analyt. Chemistry **25**, 802 (1953).

[7] *G. W. Pucher, C. S. Leavenworth* und *H. B. Vickery*, Analyt. Chemistry **20**, 850 (1948).

gegeben werden; die Wahl der Bedingungen richtet sich vielmehr nach der Art des zu untersuchenden Materials.

Da sich Jod mit großer Genauigkeit und in einfacher Anordnung mittels einer rotierenden Platinelektrode amperometrisch titrieren läßt[8], haben wir für die Amylosebestimmung dieser Titrationsanordnung den Vorzug gegeben. Die Titrationsapparatur besteht aus einer rotierenden Platinelektrode (500 Umdrehungen pro Minute) und einer gesättigten Kalomelelektrode, die über eine Agarbrücke, gesättigt an KCl, mit der zu titrierenden Lösung in Verbindung steht. Die beiden Elektroden werden ohne Verwendung einer äußeren Spannungsquelle über ein Galvanometer kurzgeschlossen; ein parallel geschalteter Widerstand dient zur Veränderung der Empfindlichkeit.

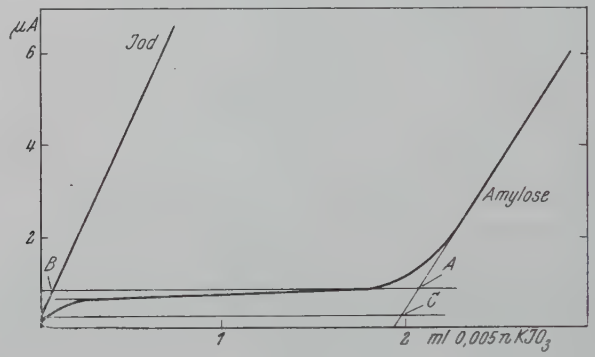


Abb. 1

des von uns verwendeten Lichtmarkengalvanometers (Fa. Siemens-Halske, Empfindlichkeit $1° = 0{,}006\,\mu A$). Als Maßlösung wird eine Kaliumjodatlösung, als Grundelektrolyt Kaliumjodid verwendet.

Da die „dead stop"-Methode und eine amperometrische Form der Titration mittels Quecksilbertropfelektrode oder rotierender Platinelektrode in den theoretischen Grundlagen weitgehend übereinstimmen, entsprechen sich auch die Titrationskurven (Abb. 1). Im Meßbereich von 0 bis $10\,\mu A$ ist die Stromstärke eine lineare Funktion der Jodkonzentration in der Lösung. Die Ermittlung des Titrationsendpunktes erfolgt in der bereits früher[6] angegebenen Weise. Die Extrapolation der Titrationskurve auf den Endwert A ergibt nach Abzug der dieser Stromstärke entsprechenden Konzentration an freiem Jod B die Jodsorption der Probe. Dieser so erhaltene theoretisch einwandfreie Wert ist nur geringfügig größer als der durch Extrapolation bis zum Reststrom der Blindprobe (zirka $0{,}25\,\mu A$) erhaltene (C). Diese letztere Form der Endpunktbestimmung bedeutet eine Zeitersparnis, da es dazu nur nötig ist, drei Punkte der Titrationskurve im Teil nach dem Titrationsendpunkt zu bestimmen. Es ist aber dazu zu bemerken, daß es uns nicht gelungen ist,

[8] *I. M. Kolthoff* und *J. J. Lingane*, Polarography, Vol. 2, S. 946. New York: Interscience Publisher. 1952.

die Neigung der Titrationskurve immer konstant zu halten, was vorausgesetzt werden müßte, um einen eindeutig reproduzierbaren Endwert C zu erhalten. Auf diese Erscheinung wiesen auch kürzlich *J. Hollo* und *J. Szejtli* hin[9]. Unter konstanten Bedingungen ist aber die Reproduzierbarkeit dennoch sehr zufriedenstellend; eine Titration läßt sich auf diese Weise leicht in 10 Min. ausführen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist der Endpunkt der Titration weitgehend unabhängig von der Konzentration des Grundelektrolyten, von der Temperatur im Bereich von 18 bis 22° C, vom Volumen und von der Rotationsgeschwindigkeit der Platinelektrode. Eine Veränderung dieser Faktoren ändert meist die Neigung der Kurve im Teil nach vollendeter Jodsorption. Der pH-Wert der Lösung ist gegeben durch die Art der Extraktion der Stärke mit Perchlorsäure, die unter konstanten Bedingungen erfolgt. Eine Änderung der KJ-Konzentration um Zehnerpotenzen beeinflußt den Titrationswert, wie dies *F. L. Bates* und Mitarbeiter[10] bereits bei der potentiometrischen Titration von Amylose beschrieben haben. Die Reproduzierbarkeit der Methode ist gut. Der mittlere Fehler des Mittelwertes 4,70% Jodsorption, erhalten aus 10 verschiedenen Einwaagen von Weizenstärken, betrug $\pm$ 0,02. Eine Genauigkeit von $\pm$ 1% ist leicht zu erzielen. Die erhaltenen Werte der Jodsorption von Stärke sind auf den Gehalt an Amylose umzurechnen.

Die maximale Jodsorption der Amylose der meisten Stärkearten beträgt ungefähr 20%. Wenn es auch im allgemeinen genügt, die Umrechnung mit diesem Wert durchzuführen, haben wir dennoch Amylose aus den von uns untersuchten Getreidearten dargestellt. Die einzelnen Amylosepräparate wurden so lange aus Butanol- bzw. Pentasol-Wasser umgelöst, bis der Wert der Jodsorption konstant blieb. Über den Betrag der Jodsorption gibt Tabelle 1 Auskunft.

Tabelle 1. Maximale Jodsorption von Amylose verschiedener Getreidestärken

Stärkeart	Fällungsmittel	% Jodsorption
Weizen	Butanol	20,0
Gerste	Pentasol	20,3
Roggen	Butanol	20,4
Hafer	Butanol	18,1

Während über den Betrag der Jodsorption von Roggen- und Haferamylose bisher nicht berichtet wurde, finden *I. C. MacWilliam* und Mitarbeiter[11]

[9] *J. Hollo* und *J. Szejtli*, Fette, Seifen, Anstrichmittel **59**, 94 (1957).

[10] *F. L. Bates*, *D. French* und *R. E. Rundle*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 142 (1943).

[11] *I. C. MacWilliam* und *E. G. V. Percival*, J. Chem. Soc. London **1951**, 2259.

für Gerstenamylose einen Wert von 21,0% und *S. Lansky* und Mitarbeiter[1] für Weizenamylose einen Wert von 19,9%. Die von uns erhaltenen Werte stehen somit in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen

Zur Berechnung des Amylosegehaltes der Stärke des Untersuchungsmaterials ist es noch nötig, den *Stärkegehalt* des Perchlorsäureextrakts zu kennen. Wir wählten die *Anthronmethode* zur Stärkebestimmung in Anlehnung an die Ausführungen von *R. M. McCready* und Mitarbeiter[13]:

Die Stärkebestimmung mit dem Anthronreagens zeichnet sich durch große Einfachheit, leichte Durchführbarkeit und geringen Zeitaufwand aus. Nachteilig ist die geringe Spezifität des Reagens und der Umstand, daß zum Erhaltung reproduzierbarer Werte alle Reaktionsbedingungen sehr scharf einzuhalten sind. Die Reproduzierbarkeit beträgt nach unseren Erfahrungen $\pm$ 1,5%, was für Serienanalysen im allgemeinen ausreichend ist.

Umgekehrt ist es anderseits unter Voraussetzung eines konstanten und bekannten Amylose-Amylopektin-Verhältnisses einer bestimmten Stärkeart auch möglich, durch eine amperometrische Titration der Amylose den *Stärkegehalt* einer Probe zu bestimmen. Er läßt sich auf diese Weise ohne großen Arbeitsaufwand — ein Nachteil der meisten Stärkebestimmungsmethoden — und dennoch mit befriedigender Genauigkeit bestimmen.

Die mittels der oben beschriebenen Methode untersuchten Getreidesorten stammen durchwegs aus dem niederösterreichischen Anbaugebiet

Tabelle 2. Amylosegehalt von Stärke verschiedener Getreidesorten

Stärkeart	% Amylose
Weizen *(Triticum vulgare)*, Tschermaks weißer begrannter Marchfelder	24
„ „ „ Ritzlhofer	23
„ „ „ Kadolzer	24
„ „ „ Hohenstaufer	24
Roggen *(Secale cereale)*, Tschermaks veredelter Marchfelder	23
„ „ „ Tyrnauer	24
„ „ „ Melker	24
„ „ „ Mühlviertler	24
Gerste *(Hordeum vulgare)*, mehltauresistente Bayerngerste	23
„ „ „ Tschermaks Hanna × Kargyn	24
„ „ „ Wieselburger	24
„ „ „ Vollkorngerste Probstdorf I	24
„ „ „ „ „ II	25
„ „ „ Haisa	24
Hafer *(Avena sativa)*, Otterbacher	23
„ „ „ Flämingstreue	22

[12] *S. Lansky, M. Kooi* und *T. J. Schoch*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 4066 (1949).

[13] *R. M. McCready, J. Guggolz, V. Silviera* und *H. S. Owens*, Analyt. Chemistry **22**, 1156 (1950).

und haben sich auf Grund ihrer Ertragsleistung und Qualität gut bewährt. Die Proben stammen aus der Ernte 1954 und wurden uns dankenswerterweise vom Institut für Pflanzenbau der Hochschule für Bodenkultur in Wien zur Verfügung gestellt.

Die Unterschiede im Amylosegehalt der einzelnen Sorten (Tabelle 2) liegen nur unwesentlich außerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungsmethode. Ähnliche Ergebnisse — Amylosegehalte von 22 bis 25% für Getreidestärken — wurden auch bei der Untersuchung amerikanischer Getreidesorten erzielt[14, 15, 16]. Größere Unterschiede im Amylosegehalt von Weizen (17 bis 29%) wurden an Sorten aus China und Afghanistan gefunden[15].

Experimenteller Teil

Extraktion der Stärke

Die feingemahlene Probe, ungefähr 100 bis 150 mg Stärke entsprechend, wird 2mal mit je 50 ml Aceton in der Kälte unter Rühren entfettet. Nach Abzentrifugieren des Acetons wird der Rückstand mit etwas Wasser befeuchtet und mit 30 ml heißem 80%igem Äthanol zur Abtrennung der Zucker 10 Min. gerührt. Der Alkohol wird durch Zentrifugieren entfernt und die Extraktion mit Alkohol so lange fortgesetzt, bis eine Prüfung auf Zucker mit Anthron negativ ausfällt. Im allgemeinen findet man mit 3maligem Extrahieren das Auslangen.

Der Rückstand wird in 5 ml Wasser suspendiert, auf 0° gekühlt und unter Umschütteln mit 10 ml 7,0 n Perchlorsäure versetzt. Nach 24stünd. Stehen im Eisschrank unter gelegentlichem Umschütteln ist die Stärke vollkommen in Lösung gegangen. Die Lösung wird mit Eiswasser quantitativ in einen 100-ml-Meßkolben übergespült, nach dem Aufwärmen auf Eichtemp. mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und durch eine 11-G-2-Glassinternutsche filtriert, wobei die ersten 20 ml zu verwerfen sind. Die Amylosebestimmung erfolgt in 20 ml des Filtrats. Zur Stärkebestimmung wird die Lösung so weit verdünnt, daß in 5 ml 50 bis 100 μg Stärke enthalten sind.

Stärke-, Amylose- und Amylopektinpräparate (Einwaagen ungefähr 100 mg, 40 mg bzw. 200 mg) werden in gleicher Weise in Lösung gebracht, das Filtrieren nach erfolgter Dispersion unterbleibt. Alle Proben wurden zuerst 24 Stdn. im Vakuumtrockenschrank bei 40° und dann im Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Stärkebestimmung

Die Bestimmung des Stärkegehaltes erfolgt nach der von *R. M. McCready* und Mitarbeitern[13] beschriebenen Methode. Die Proben werden nach Versetzen mit dem Anthronreagens 9 Min. in lebhaft siedendem Wasser erhitzt. Die kolorimetrischen Messungen wurden mit einem *Lange*-Kolorimeter, Modell VI, unter Verwendung des Rotfilters durchgeführt.

[14] *C. W. Bice, M. M. MacMasters* und *G. E. Hilbert*, Cereal Chem. **22**, 463 (1945).

[15] *W. L. Deatherage, M. M. MacMasters* und *C. E. Rist*, Trans. Amer. Assoc. Cereal Chemists **13**, 31 (1955).

[16] *R. L. Whistler* und *P. Weatherwax*, Cereal Chem. **25**, 71 (1948).

Amylosebestimmung

30 ml Perchlorsäureextrakt werden in einem 200-ml-Becherglas hoher Form mit 5 ml KJ-Lösung versetzt und mit destilliertem Wasser auf ein Endvolumen von 100 ml gebracht. Titriert wird mit 0,005 n KJO_3-Lösung. Der Zusatz der Maßlösung erfolgt in 0,2-ml-Anteilen; nach jeder Zugabe ist vor Ablesen am Galvanometer 1 Min. zu warten. Die Größe des Reststromes wird in einer Probe, die in 100 ml 2 ml 7,0 n Perchlorsäure und 5 ml KJ-Lösung enthält, bestimmt. Nach jeder Bestimmung ist die Platinelektrode durch Eintauchen in 2 n KOH zu reinigen.

Die Darstellung der Amylosepräparate erfolgte nach den Angaben von *T. J. Schoch*[17], *I. C. MacWilliam* und Mitarbeitern[11] sowie *S. Lansky* und Mitarbeitern[12].

[17] *T. J. Schoch*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2957 (1942).

Weitere Stoffwechselversuche mit radioaktivem Buttergelb*

Von

E. Broda und **O. Hromatka**

I. Chemisches Institut der Universität Wien.

W. Zischka

Pathologisch-anatomisches Institut der Universität Wien,

und **K. Karrer**

Österreichisches Krebsforschungsinstitut

(Eingegangen am 9. Juli 1957)

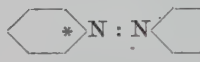
Buttergelbproben, die (in einer Versuchsreihe) an dem der Dimethylaminogruppe benachbarten Kohlenstoffatom oder (in einer zweiten Versuchsreihe) an allen Kohlenstoffatomen beider Benzolringe gleichmäßig markiert waren, wurden in einmaliger Dosis an Ratten verfüttert. Die Tiere wurden nach verschiedenen Zeiträumen getötet, ihre Organe verbrannt und die Radioaktivität des Kohlendioxyds mit dem Gas-*Geiger*-Zählrohr bestimmt. Die größte Aktivität wurde in Leber, Niere und Blut gefunden. Innerhalb des Blutes war der Hauptteil des Radiokohlenstoffs zuerst im Serum, später in den Erythrocyten zu finden. In den meisten Fällen wurden die Maxima der Aktivitäten nach wenigen Stunden erreicht; sodann sanken die Aktivitäten der Organe rasch ab. Die Atemluft war inaktiv; der Radiokohlenstoff wurde jedenfalls zur Hauptsache mit dem Harn ausgeschieden. Der Kohlenstoff des Rings, der die Dimethylaminogruppe trägt, wird stärker als der Kohlenstoff des anderen Benzolrings gespeichert. Doch verlaufen Speicherung und Ausscheidung der Kohlenstoffatome beider Ringe qualitativ ähnlich.

Einleitung

In einer früheren Veröffentlichung ist über den Stoffwechsel von radioaktiv markiertem Buttergelb (Dimethylaminoazobenzol) in Ratten

* Herrn Prof. Dr. *H. Chiari* zum 60. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

berichtet worden[1]. Der Farbstoff war an der durch einen Stern ge kennzeichneten Stelle am Kohlenstoff markiert. Zu bestimmten Zeit



punkten nach Verfütterung wurden Ausscheidungen und Organe vo Tieren verbrannt und die Radioaktivität des erhaltenen Kohlendioxyd mit dem Gas-*Geiger*-Zählrohr bestimmt. Es ergab sich, daß der Haupt teil des Radiokohlenstoffs innerhalb sehr kurzer Zeit mit dem Har ausgeschieden wurde. Ein kleinerer Teil verließ den Körper mit der Stuhl. Dagegen war die Atemluft inaktiv.

Unter den Organen wies zwar die Leber die größte spezifische Radio aktivität (Aktivität je Masseneinheit Kohlenstoff) auf, doch war di Aktivität der Niere und der Erythrocyten immerhin von der gleiche Größenordnung. Der Höchstwert der Aktivität der Leber wurde nac etwa 10 Stdn. erreicht. Nach 2 Wochen war die spezifische Aktivitä der Leber und der Niere bereits auf wenige Prozent des Höchstwerte abgesunken und konnte späterhin nicht mehr gemessen werden. Relati am längsten war Radiokohlenstoff in den Erythrocyten — und zwar i den Blutschatten — nachzuweisen. Qualitativ ähnliche Ergebnisse wurde mit dem radioaktiv markierten wasserlöslichen Azofarbstoff Echtgel (Natriumsalz der 4-Aminoazobenzol-3,4′-disulfonsäure) erhalten[2].

Die Ergebnisse mit Buttergelb legen den Schluß nahe, daß die Lokali sation der Tumorbildung in der Leber, wie sie bei Verabreichung diese Farbstoffes ausnahmslos beobachtet wird, nicht etwa, wie gelegentlic behauptet worden war, durch eine besondere, größenordnungsmäßi überlegene Speicherung des krebserregenden Stoffes durch Lebergewebe sondern eher durch eine spezifische Beeinflussung solchen Gewebes durc den krebserregenden Stoff bewirkt ist. Auffällig ist an den Ergebnisse unserer Experimente weiterhin, daß eine nennenswerte Speicherung de Radiokohlenstoffs nur relativ kurze Zeit anhält, obwohl sich doch di tumorerregende Wirkung des einmal verabreichten Buttergelbs übe einen sehr langen Zeitraum (viele Monate oder gar Jahre) erstreckt[3].

Die in der Veröffentlichung beschriebenen Messungen gaben insofer kein vollständiges Bild, als das Buttergelb nur an einer Stelle de Moleküls markiert war. Es war fraglich, inwieweit das Verhalten de einzigen markierten Kohlenstoffatoms mit dem Verhalten des gesamte Kohlenstoffs oder auch nur des Kohlenstoffs der Benzolringe des Butte

[1] *W. Zischka, K. Karrer, O. Hromatka* und *E. Broda*, Mh. Chem. **85**, 85 (1954).

[2] *K. Karrer, E. Broda, R. Stark, O. Hromatka* und *W. Zischka*, Mh Chem. **86**, 444 (1955).

[3] *H. Druckrey* und *K. Küpfmüller*, Z. Naturforsch. **3** b, 254 (1948).

gelbs übereinstimmt. Tatsächlich war schon früher durch Experimente mit Radiokohlenstoff gefunden worden, daß der Kohlenstoff der Methylgruppen sich völlig anders verhält; er wird etwa zur Hälfte mit der Atemluft als CO_2 ausgeschieden[4, 5, 6]. Zur Vervollständigung der früheren Experimente wurden daher Versuche mit Buttergelbproben ausgeführt, die an anderen Stellen der Benzolringe als das ursprünglich verwendete Buttergelb („A") markiert waren.

In einer Reihe von Versuchen war das in der Formel durch ein Kreuz bezeichnete Kohlenstoffatom markiert. Diese als Buttergelb B bebezeichnete Verbindung war durch Kuppeln von inaktivem Benzoldiazoniumchlorid mit 1-^{14}C-Dimethylanilin erhalten worden[7]. Das für eine weitere Versuchsreihe verwendete Buttergelb C war durch Kupplung eines an allen Kohlenstoffatomen gleichmäßig markierten Benzoldiazoniumchlorids mit am Benzolring gleichmäßig markiertem Dimethylanilin gewonnen worden; in diesem Falle wurde darauf geachtet, daß die spezifische Aktivität des Kohlenstoffs beider Ringe die gleiche war[7].

Versuchstechnik und Ergebnisse

Die gleiche Versuchstechnik wie in der vorhergehenden Untersuchung (mit Buttergelb A) wurde eingehalten. Insbesondere wurde das Buttergelb jeder Ratte in einmaliger Dosis von je 3 mg pro Tier durch Schlundsonde verabreicht.

Die Atemluft erwies sich auch nach Verfütterung von Buttergelb B oder C als gänzlich inaktiv, der Harn in beiden Fällen als stark radioaktiv.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den Organen sind analog wie in der Vorveröffentlichung berechnet. Die tatsächlich am Gas-*Geiger*-Zählrohr abgelesenen Werte (Stöße pro Minute) wurden um den Leerwert des Zählrohres (meist etwa 40 bis 45 pro Minute) vermindert, auf Normaldruck umgerechnet und schließlich durch einen Korrekturfaktor dividiert, der angab, wieviel mal größer die spezifische Aktivität des im betreffenden Einzelversuch eingesetzten Buttergelbs als jene des Buttergelbs der Vorveröffentlichung (Buttergelb A) war. Die Korrekturfaktoren lagen zwischen 0,97 und 2,88. Abgelesene Aktivitäten, die den Leerwert um weniger als 4 min^{-1} übertrafen, wurden nicht als signifikant betrachtet. In solchen Fällen wurde in die Tabelle der Wert „0" eingesetzt, obwohl manche der beobachteten Aktivitäten reell gewesen sein müssen. In einigen Fällen wurden die Messungen wiederholt; dann wurden in die Tabellen die Mittelwerte aufgenommen. Die Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der Versuche mit Buttergelb B.

[4] *R. A. Boissonas, R. A. Turner* und *V. du Vigneaud*, J. Biol. Chem. **180**, 1053 (1949).

[5] *J. C. MacDonald, A. M. Plescia, E. C. Miller* und *J. A. Miller*, Cancer Res. **12**, 280 (1952).

[6] *E. C. Miller, A. M. Plescia, J. A. Miller* und *C. Heidelberger*, J. Biol. Chem. **196**, 862 (1952).

[7] *O. Hromatka, L. Stentzel-Petzlbauer* und *E. Broda*, Mh. Chem. **88**, 317 (1957).

Tabelle 1. Spezifische Aktivitäten des Kohlenstoffs in der Organen (Buttergelb B)

Versuch Nr.	Zeit nach Fütterung (Stunden)	Organ								
		Blut	Serum	Erythrocyten	Leber	Niere	Milz	Lunge	Muskel	Hirn
59	6	40	93	13	185	103	30	52	24	11
62	6	—	95	19	138	47	47	57	16	33
81	6	35	44	22	225	176	105	(495)	—	64
82	6	102	159	47	447	258	117	107	55	25
76	10	215	131	61	221	113	46	67	35	12
77	10	120	142	82	381	200	57	110	54	26
57	11,5	101	178	10	234	153	88	76	38	15
58	11,5	72	81	42	107	74	37	108	15	48
56	24	—	17	27	60	34	11	20	3	3
63	24	62	59	64	131	81	0	52	19	14
73	24	47	8	25	48	23	0	5	0	0
74	24	13	19	10	48	21	5	5	0	11
54	48	10	2	17	17	8	5	9	0	0
75	48	21	8	19	34	13	0	6	0	0
83	48	51	13	43	67	39	15	24	0	0
84	48	14	7	11	17	27	4	20	0	5
60	864	0	0	0	—	—	—	—	—	—
61	864	6	4	6	—	—	—	—	—	—

Zum Zwecke der besseren Übersicht sind in Tabelle 2 die Werte der Tabelle 1 zu Mittelwerten zusammengezogen.

Tabelle 2. Mittelwerte mit Buttergelb B

Versuch Nr.	Zeit nach Fütterung (Stunden)	Organ								
		Blut	Serum	Erythrocyten	Leber	Niere	Milz	Lunge	Muskel	Hirn
59, 62, 81, 82	6	59	98	25	249	146	75	72	32	33
76, 77, 57, 58	11	127	125	49	236	135	57	90	35	25
56, 63, 73, 74	24	40	26	31	72	40	4	21	5	7
54, 75, 83, 84	48	24	8	22	34	22	6	15	0	1
60, 61	864	3	2	3	—	—	—	—	—	—

Tabelle 3 enthält eine Aufstellung der Ergebnisse mit Buttergelb C. Tabelle 4 die Mittelwerte. Eines der drei Buttergelbpräparate, die für diesen Versuch eingesetzt wurden, ergab ganz abweichende, nämlich größenordnungsmäßig zu niedrige Resultate. Die Ursache kann nachträglich nicht mehr festgestellt werden; vielleicht ist ein Wäge- oder Verdünnungsfehler unterlaufen. Die Werte dieser Reihe wurden ausgelassen.

Um den Vergleich zwischen den Ergebnissen mit Buttergelb A, B und C zu erleichtern, sind die Mittelwerte aus allen drei Versuchsreihen in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Werte von A sind den früheren Veröffentlichungen[1, 2] entnommen.

Tabelle 3. Spezifische Aktivitäten des Kohlenstoffs in den Organen (Buttergelb C)

Versuch Nr.	Zeit nach Fütterung (Stunden)	Organ								
		Blut	Serum	Erythrocyten	Leber	Niere	Milz	Lunge	Muskel	Hirn
85	10	67	130	96	129	82	—		—	—
86	10	88	110	36	86	98	—	—	—	—
87	24	36	—	—	29	49	—	—	—	—
88	24	89	35	136	66	59	—	—	—	—
67	48	59	10	85	33	26	20	12	5	3
68	48	24	5	33	17	7	3	4	0	0
89	48	34	8	78	22	35	—	—	—	—
90	48	37	—	—	35	30	—	—	—	—
65	864	0	0	0	—	—	—	—	—	—
66	864	—	0	0	—	—	—	—	—	—

Tabelle 4. Mittelwerte mit Buttergelb C

Versuch Nr.	Zeit nach Fütterung (Stunden)	Organ				
		Blut	Serum	Erythrocyten	Leber	Niere
85, 86	10	77	120	66	108	90
87, 88	24	62	35	136	47	54
67, 68, 89, 90	48	39	8	65	27	24
65, 66	864	0	0	0	—	—

Tabelle 5. Vergleich von Buttergelb A, B und C

Zeit nach Fütterung (Stunden)	Organ								
	Blut			Serum			Erythrocyten		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
6	38	59	—	—	98	—	—	25	—
10	51	127	77	82	125	120	46	49	66
24	37	40	62	—	26	35	—	31	136
48	21	24	39	—	8	8	—	22	65

Zeit nach Fütterung (Stunden)	Organ								
	Leber			Niere			Milz		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
6	52	249	—	39	136	—	34	75	—
10	78	236	108	66	135	90	26	57	—
24	32	72	47	29	40	54	14	4	—
48	12	34	27	12	22	24	9	6	12

Zeit nach Fütterung (Stunden)	Organ								
	Lunge			Muskel			Hirn		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
6	35	72	—	10	32	—	16	33	—
10	32	90	—	26	35	—	7	25	—
24	24	21	—	5	5	—	10	7	—
48	15	15	8	3	0	2	3	1	1

Diskussion

Qualitativ verläuft, wie die Tabellen zeigen, die Speicherung und Abgabe von Radiokohlenstoff durch die Organe der Ratte bei Verfütterung von Buttergelb B und C ähnlich wie bei Verfütterung von Buttergelb A. Wieder erweist sich die Leber in den meisten Fällen als am stärksten aktiv, ohne daß sie aber anderen Organen (Niere, Blut) größenordnungsmäßig überlegen wäre. Wieder ist der Radiokohlenstoff des Blutes anfänglich zumeist im Serum, später jedoch hauptsächlich in den Erythrocyten enthalten. Wieder sinkt die Aktivität aller Organe im Verlauf weniger Wochen unter die Schwelle der sicheren Nachweisbarkeit.

In quantitativer Hinsicht jedoch findet man, daß der Radiokohlenstoff aus Buttergelb B stärker gespeichert wird als aus Buttergelb A. Nun kann natürlich in bezug auf den unabgebauten Farbstoff keine unterschiedliche Speicherung auftreten, an welcher Stelle des Moleküls er auch markiert sei. Daher muß geschlossen werden, daß das Molekül alsbald an der Azogruppe gespalten wird und daß Abbauprodukte, die den „rechten" Benzolring enthalten, besser gespeichert werden als jene, die den linken Ring enthalten.

Einem von *Miller* und *Miller*[8] übersichtlich zusammengestellten Abbauschema ist zu entnehmen, daß das Buttergelb unmittelbar entweder einer Hydroxylierung am linken Ring oder einer Entmethylierung oder schließlich (auf dem Weg über eine Hydrazoverbindung) einer Teilung in einkernige Verbindungen unterliegt. Alle diese Reaktionen können vermutlich auch am gleichen Molekül erfolgen. Die Abbauprodukte, die ohne Zweifel bisher nur zum Teil erkannt worden sind, sind demnach sehr vielfältig.

Da zur Erklärung der ungleichen Speicherung des Radiokohlenstoffs aus Buttergelb A und B nur Abbauprodukte herangezogen werden können, in denen die beiden Ringe voneinander getrennt sind, seien diese Produkte aufgezählt, soweit sie bisher aufgefunden worden sind[8]. Es sind die Verbindungen $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH(CH_3)$, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, $C_6H_5 \cdot NH_2$ und $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Aus dem rechten Benzolring entstehen die Umwandlungs- und Abbauprodukte

[8] *J. A. Miller* und *E. C. Miller*, Adv. Cancer Res. 1, 340 (1953).

des Phenylendiamins, aus dem linken Ring jene des Anilins. Aus den Ergebnissen mit Radiokohlenstoff ist zu schließen, daß die Derivate (und Abbauprodukte) des Phenylendiamins im Mittel stärker als die des Anilins gespeichert werden.

Eine Sprengung von Benzolringen innerhalb von Organismen ist nur selten und nur in geringem Grade beobachtet worden. Wenn daher auch für den vorliegenden Fall angenommen wird, daß einer solchen Sprengung keine Bedeutung zukommt, vielmehr jeder Benzolring ein gemeinsames Schicksal erleidet, so kann der Umstand, daß in Buttergelb C im Gegensatz zu A und B innerhalb der Ringe alle sechs Positionen markiert waren, keine Rolle spielen. Daher muß sich Buttergelb C biochemisch wie eine Mischung von Buttergelb A und B verhalten, und die mit Buttergelb C erhaltenen Aktivitätswerte sollten zwischen den mit A und B erhaltenen Werten liegen. Die Tabelle 5 zeigt, daß dies öfters zutrifft. Wenn auch die Abweichungen, besonders bei Blut und Niere längere Zeit nach Fütterung, beträchtlich sind, können sie angesichts der großen biologischen Streuung doch nicht als signifikant betrachtet werden.

Somit sind die Schlüsse, die in der vorhergegangenen Arbeit aus dem Verhalten eines markierten Kohlenstoffatoms im Molekül des Buttergelbs gezogen wurden, qualitativ auf die Gesamtheit der Kohlenstoffatome der beiden Benzolringe auszudehnen. In diesem Sinn ist also das Schicksal des Kohlenstoffatoms, das in Versuchsreihe A markiert war, für alle diese Kohlenstoffatome typisch. Insbesondere ist festzustellen, daß der Kohlenstoff der Benzolringe anfangs in Leber, Niere und Blut (zuerst im Serum, später in den Erythrocyten) gespeichert wird, dann aber überraschend schnell (und zwar durch den Harn) wieder ausgeschieden wird.

Jedoch zeigt der erhebliche quantitative Unterschied zwischen Versuchsreihe A und B, daß ein Hauptteil der Aktivität der Organe nicht auf intaktes Buttergelb, sondern auf einkernige Abbauprodukte zurückzuführen ist. Die Verteilung solcher Abbauprodukte scheint aber für die Krebserregung nicht maßgebend zu sein. Die in Wisconsin angestellten Untersuchungen machen vielmehr plausibel, daß die Bildung spezifischer Verbindungen zwischen Leberproteinen und zweikernigen Derivaten des Buttergelbs der Tumorbildung parallel geht und sie vermutlich sogar verursacht[8, 9].

Wir danken dem Jane Coffin Childs Memorial Fund for Medical Research sowie der *Sonnleitner*-Stiftung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften für finanzielle Unterstützung, den Herren Dr. *H. Bilina* und Dr. *A. Koref* für synthetische Arbeiten und den Herren *H. Perschke* und *P. Uccusic* für tatkräftige Mithilfe bei den langwierigen Messungen.

[9] Siehe auch *T. Hultin*, Exptl. Cell Res. **13**, 47 (1957).

Über die Reduktion von Metallchloriden mit Aluminium

Von

H. Balduin

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Juni 1957)

Die Reduktion von Metallchloriden mit Aluminium kann im Existenzbereich des Aluminiumtrichlorides oder -subchlorides durchgeführt werden. In der folgenden Untersuchung werden Überlegungen angestellt, welche Möglichkeiten sich insbesondere im zweiten Fall ergeben. Als Beispiel wird eine Titandarstellung nach einem solchen Verfahren gegeben.

Eine große Anzahl von Untersuchungen, die bis in das vorige Jahrhundert zurückgehen, galt der Reduktion von Metallchloriden mit Aluminium. In einigen technisch interessanten Fällen sollen nach einem derartigen Verfahren zwar nicht die Metalle, aber die entsprechenden Aluminium-Legierungen erhalten werden, so bei Titan, Chrom und Mangan. Andere Metallchloride konnten dagegen leicht bis zum reinen Metall reduziert werden[1]. Die Entdeckung des Aluminiumsubchlorides AlCl und Fortschritte in der Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften zahlreicher Metallchloride erlauben eine zusammenfassende Betrachtung; die dabei auftretenden Gleichgewichtsreaktionen sollen mit Hilfe von thermodynamischen Näherungsrechnungen ermittelt werden. AlCl ist unter Normalbedingungen instabil und tritt in der Gasphase erst bei hoher Temperatur auf. Mit Hilfe derartiger Subverbindungen lassen sich gewissermaßen nichtflüchtige Metalle vergasen[2, 3].

Bereits 1930 wurde von *L. Frommer* und *M. Polanyi* auf Grund spektralanalytischer Untersuchungen die Existenz eines Aluminium-

[1] *Gmelin*, Bd. Aluminium.

[2] *E. J. Kohlmeyer*, Z. Erzbergbau, Metallhüttenwesen **3**, 202 (1950).

[3] *P. Groß*, U. S. P. 2470306 v. 17. 5. 1949.

subhalogenides vermutet[4]. Etwas später fand *C. B. Willmore*, daß Aluminium mit AlF_3 verflüchtigt werden kann[5] und *W. Klemm* und *E. Voß* wiesen erstmals das Subfluorid des Aluminiums nach[6]. Weitere Untersuchungen galten in der Folge den Verbindungen AlCl, AlBr und AlJ[7, 8, 9]. Die Bildung von AlCl wurde vor allem in Hinblick auf die thermische Herstellung des Metalles studiert[10], die Grundreaktion von *P. Groß*[11], dann auch von *P. Weiß*[12] eingehend untersucht. Die Änderung der freien Bildungsenthalpie für die Reaktion (I)

$$2\ Al_{(l)} + AlCl_{3\,(g)} = 3\ AlCl_{(g)} \qquad (I)$$

hat in der Form

$$\Delta G_T^\circ = 86300 + 9{,}24\ T \log T - 97{,}65\ T\ (\text{cal})$$

in zusammenfassenden Darstellungen bereits Aufnahme gefunden[13, 14]. Im Falle der Raffination von Aluminiumschrott läßt sich der Vorgang als Reduktion eines Metallchlorides ($AlCl_3$) durch Aluminium zum Monochlorid (AlCl) auffassen.

Metallchloride können demnach durch Aluminium nach folgenden Reaktionstypen reduziert werden:

$$MeCl_n + n\ Al = Me + n\ AlCl, \qquad (II)$$

$$MeCl_n + n/3\ Al = Me + n/3\ AlCl_3. \qquad (III)$$

Welches Aluminiumchlorid bzw. in welchem Verhältnis diese im Gleichgewicht auftreten, hängt vom Umsetzungsgrad der Reaktion (I) ab. Untersuchungen über den Bildungsgrad α von AlCl wurden z. B. von *P. Weiß* angestellt[12]. α ergibt sich nach Gl. (I) aus:

$$K_p = \frac{27 \cdot \alpha^3 \cdot P^2}{(1-\alpha) \cdot (1+2\,\alpha)^2 \cdot a^2}\ ^{12, 15}.$$

---

[4] *L. Frommer* und *M. Polanyi*, Z. physik. Chem., Abt. B **6**, 371 (1930).
[5] *C. B. Willmore*, D. R. P. 853823 v. 10. 11. 1939.
[6] *W. Klemm* und *E. Voß*, Z. anorg. Chem. **251**, 233 (1943).
[7] *W. C. Schumb* und *H. H. Roggers*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5806 (1951).
[8] *W. Klemm*, *E. Voß* und *K. Geiersberger*, Z. anorg. Chem. **256**, 15 (1948).
[9] *M. Heise* und *K. Wieland*, Helv. Chim. Acta **34**, 2282 (1951).
[10] *Ullmann*, Bd. 3, S. 353. 1953.
[11] *P. Groß* und Mitarbeiter, Disc. Faraday Soc. Nr. 4, 206 (1948). — *P. Groß*, Inst. Mining and Met. London, Symposium on Refinig Non Ferrous Metals **1949**, 461 und **1950**, 670.
[12] *P. Weiß*, Z. Erzbergbau, Metallhüttenwesen **3**, 241 (1950).
[13] *R. Fichte*, Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride. Berlin. 1953.
[14] *O. Kubaschewski* und *E. U. Evans*, Metallurgical Thermochemistry. New York und London. 1956.
[15] Der Bildungsgrad wurde von *P. Weiß* für verschiedene Aktivitäten des Aluminiums berechnet.

Daraus errechnen sich bei Normaldruck ($P = 1$) und bei Annahme der Aktivität des Aluminiums mit $a = 1$ folgende Temperaturen für bestimmte Bildungsgrade:

α	°K
0,95	1425
0,97	1455
0,99	1520

Daher wird für den Fall, daß die Aktivität des Aluminiums von 1 wenig abweicht, bei Temperaturen oberhalb 1500° K das Subchlorid als beständiges Chlorid angenommen.

Tabelle 1 gibt die freie Enthalpieänderung verschiedener Metallchloride mit Aluminium unter Verwendung bekannter thermodynamischer Daten[13, 14, 16] wieder, wenn das Aluminium in $AlCl_3$ übergeführt wird.

Tabelle 1

Reaktion	$\Delta G°$ je Atom Chlor des reduzierten Chlorids, kcal bei °K				
	1000	1100	1200	1300	1400
$3\,NaCl + Al = AlCl_3 + 3\,Na$	+ 33,4	+ 31,6	+ 29,9	+ 26,6	+ 23,9
$3\,MgCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl_3 + 3\,Mg$	+ 15,9	+ 14,6	+ 13,9	+ 13,1	+ 12,9
$3\,CaCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl_3 + 3\,Ca$.	+ 35,9	+ 35,3	+ 34,2	+ 32,6	+ 32,7
$3\,ZnCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl_3 + 3\,Zn$.	— 8,7	— 8,9	— 5,8	— 8,6	— 9,2
$LaCl_3 + Al = AlCl_3 + La$	+ 27,0	+ 26,9	+ 26,1	+ 25,3	+ 24,5
$CeCl_3 + Al = AlCl_3 + Ce$.....	+ 26,7	+ 25,9	+ 24,8	+ 24,4	+ 23,6
$3\,ZrCl_4 + Al = AlCl_3 + 3\,ZrCl_3$ ...	— 44,5	— 46,4	— 48,5	— 47,7	— 52,3
$3\,ZrCl_3 + Al = AlCl_3 + 3\,ZrCl_2$ ...	+ 11,4	+ 7,3	+ 6,5	+ 5,7	+ 5,0
$3\,ZrCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl_3 + 3\,Zr$ ..	+ 14,2	+ 12,9	+ 11,8	+ 10,6	+ 9,7
$3\,VCl_4 + Al = AlCl_3 + 3\,VCl_3$ ...	— 37,0	— 36,1	— 36,3	— 35,5	— 34,6
$3\,VCl_3 + Al = AlCl_3 + 3\,VCl_2$ ...	— 39,0	— 40,3	— 41,7	— 43,1	— 44,4
$3\,VCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl_3 + 3\,V$ ...	— 0,8	— 1,8	— 3,4	— 4,7	— 5,8
$3\,CrCl_3 + Al = AlCl_3 + 3\,CrCl_2$ ...	— 40,6	— 37,8	— 34,7	— 33,8	— 31,8
$3\,CrCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl_3 + 3\,Cr$..	— 9,5	— 10,0	— 10,9	— 10,5	— 10,9
$3\,MnCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl_3 + 3\,Mn$.	— 1,3	— 2,2	— 2,1	— 3,0	— 3,0
$3\,FeCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl_3 + 3\,Fe$.	— 15,3	— 15,5	— 16,3	— 16,0	— 20,1
$3\,CoCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl_3 + 3\,Co$.	— 20,1	— 20,7	— 21,6	— 22,0	— 22,3
$3\,NiCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl_3 + 3\,Ni$.	— 21,1	— 22,3	— 23,1	— 23,2	— 22,3

Unsicherheiten in der Rechnung ergeben sich in der Hauptsache durch Extrapolation auf höhere Temperaturen. Soweit der Zustand der Reaktionspartner für die betreffenden Reaktionstemperaturen bekannt ist, wurde derselbe natürlich berücksichtigt. Die Reduzierbarkeit der verschiedenen Chloride läßt sich aus den $\Delta G°$-Werten, bezogen auf ein Atom Chlor, unmittelbar ablesen.

[16] *L. L. Quill*, The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials. Thermodynamics. 1950. Mc Graw. Hill Book Company Inc. London.

Tabelle 2 stellt in analoger Weise die Reduktion der Chloride unter Bildung von AlCl dar. Die Bildung von niederen Chloriden, wie etwa CoCl, NiCl, TiCl, welche in der Literatur angeführt werden[17], mußte hier außer acht bleiben, da keinerlei Daten vorliegen.

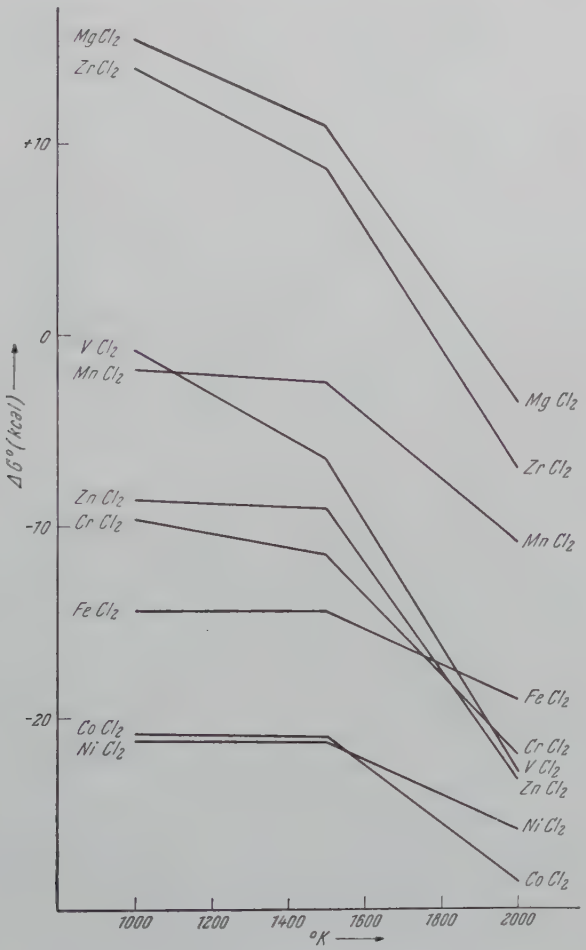


Abb. 1. $\Delta G°$ je Atom Chlor des reduzierten Chlorids

In Tabelle 3 sind die entsprechenden Verhältnisse für Titan unter Zugrundelegung der verschiedenen Zustände der Reaktanten zusammengefaßt. Dazu wurde ausschließlich das von *O. Kubaschewski*[14] veröffentlichte Zahlenmaterial herangezogen.

[17] Ö. P. 167106 v. 30. 9. 1949.

Abb. 1 gibt Auskunft über die Reduzierbarkeit einiger Chloride gemäß Tabellen 1 und 2, Abb. 2 der Chloride des Titans. Bei Normaldruck kann angenommen werden, daß ab 1500° K $AlCl_3$ nicht mehr auftritt. Dies macht sich in einem Knick in den Kurven bemerkbar,

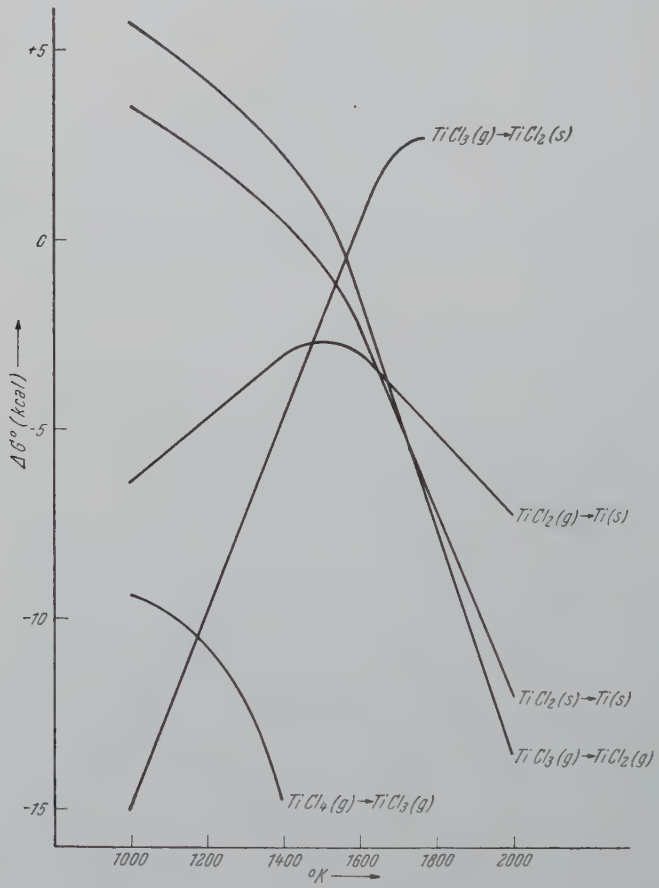


Abb. 2. ΔG° je Atom Chlor des reduzierten Chlorids

der gewissermaßen eine gesteigerte Reduzierbarkeit auf Grund der Subchloridbildung zum Ausdruck bringt. Daraus können folgende Überlegungen abgeleitet werden:

1. Reduzierbarkeit niederer Chloride

$CaCl_2$, $LaCl_3$, $CeCl_3$, NaCl, $MgCl_2$ und $ZrCl_2$ werden durch metallisches Aluminium nicht reduziert. Im Bereich der Aluminiumsubchloridbildung

Tabelle 2

Reaktion	$\Delta G°$ je Atom Chlor des reduzierten Chlorids, kcal bei °K					
	1500	1600	1700	1800	1900	2000
$NaCl + Al = AlCl + Na$	− 21,7	− 16,5	+ 11,5	+ 26,6	+ 25,4	+ 25,4
$MgCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl + Mg$.	− 11,7	+ 7,6	+ 4,6	+ 1,9	− 1,0	− 3,7
$CaCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl + Ca$.	− 30,8	− 29,7	+ 27,3	+ 23,7	+ 21,7	+ 19,7
$ZnCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl + Zn$.	− 9,1	−12,2	−15,4	−17,7	−20,5	−23,3
$LaCl_3 + 3\,Al = 3\,AlCl + La$.	+ 24,2	+ 20,9	+ 17,9	+ 14,8	+ 11,7	+ 8,7
$CeCl_3 + 3\,Al = 3\,AlCl + Ce$.	+ 23,5	+ 20,2	+ 17,1	+ 14,1	+ 11,0	+ 8,0
$ZrCl_4 + Al = AlCl + ZrCl_3$ ..	−53,5	−57,5	−61,4	−65,4	−69,2	−73,1
$ZrCl_3 + Al = AlCl + ZrCl_2$ ..	+ 4,7	+ 1,6	− 0,9	− 3,5	− 6,4	− 9,0
$ZrCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl + Zr$..	+ 9,0	+ 5,7	+ 2,7	− 0,4	− 3,5	− 6,5
$VCl_4 + Al = AlCl + VCl_3$ ...	−32,3	−33,5	−34,7	−35,7	−36,9	−38,0
$VCl_3 + Al = AlCl + VCl_2$ ...	−45,3	−48,8	−52,0	−55,4	−58,6	−62,0
$VCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl + V$ ...	− 6,5	− 9,9	−13,0	−16,2	−19,4	−22,5
$CrCl_3 + Al + AlCl + CrCl_2$ ..	−26,7	−29,8	−32,7	−35,7	−38,6	−41,5
$CrCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl + Cr$..	−13,2	−14,8	−16,3	−17,6	−19,1	−20,6
$MnCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl + Mn$	− 2,4	− 4,0	− 5,5	− 7,1	− 8,7	−10,3
$FeCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl + Fe$.	−13,8	−14,9	−16,1	−17,3	−18,5	−19,5
$CoCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl + Co$.	−25,8	−27,3	−28,6	−25,5	−27,2	−28,8
$NiCl_2 + 2\,Al = 2\,AlCl + Ni$.	−21,0	−22,0	−23,1	−24,1	−25,2	−26,2

ist die Reduktion von $ZrCl_2$ oberhalb 1800° K und von $MgCl_2$ oberhalb 1900° K wahrscheinlich. Bei VCl_2, $MnCl_2$, $TiCl_2$, $ZnCl_2$ und $CrCl_2$ ist im Existenzbereich des $AlCl_3$ eine Reduktion zum Metall möglich, allerdings ist die dabei auftretende Legierungsbildung nicht berücksichtigt. Im Bereich der Subchloridreaktion ist dagegen zu erwarten, daß die Affinität ausreicht, um auch Legierungsbildung zu verhindern. $FeCl_2$, $CoCl_2$ und $NiCl_2$ werden im gesamten betrachteten Bereich zu Metallen reduziert.

2. Reduzierbarkeit höherer Chloride

Bei Metallen mit mehreren Chloridstufen, wie Zr, Ti, V und Cr, sind die höheren Chloride im allgemeinen leichter reduzierbar. Es genügt demnach, die jeweils niedrigste Chloridstufe zu betrachten, wenn die Möglichkeit der Reduktion zum Metall geprüft werden soll.

3. Aufbereitung von Chloridgemischen

Nach den ermittelten Daten ist im allgemeinen bei der Reduktion eines Chloridgemisches zu Metall mit einer Trennung der Gruppe Ca, La, Ce, Na, Mg und Zr von jener mit V, Ti, Zn, Cr, Fe, Co und Ni zu rechnen.

4. Aufbereitung von Legierungen

Eine Art Umkehrung der Reduktion von Metallchloriden mit Aluminium stellt die bekannte Behandlung von Aluminiumlegierungen mit

Tabelle

	Reaktion	ΔG° je Atom	
		1000	1100
IV	$3\,TiCl_4\,(g) + Al\,(l) = AlCl_3\,(g) + 3\,TiCl_3\,(g)$	— 8,9	— 10,1
V	$3\,TiCl_3\,(g) + Al\,(l) = AlCl_3\,(g) + 3\,TiCl_2\,(s)$	— 14,9	— 12,5
VI	$3\,TiCl_2\,(s) + 2\,Al\,(l) = 2\,AlCl_3\,(g) + 3\,Ti\,(s)$....	+ 3,6	+ 2,6
VII	$3\,TiCl_2\,(g) + 2\,Al\,(l) = 2\,AlCl_3\,(g) + 3\,Ti\,(s)$ ...	— 6,1	— 5,8
VIII	$TiCl_4\,(g) + Al\,(l) = AlCl\,(g) + TiCl_3\,(g)$		
IX	$TiCl_3\,(g) + Al\,(l) = AlCl\,(g) + TiCl_2\,(s)$		
X	$TiCl_3\,(g) + Al\,(l) = AlCl\,(g) + TiCl_2\,(g)$		
XI	$TiCl_2\,(s) + 2\,Al\,(l) = 2\,AlCl\,(g) + Ti\,(s)$	+ 14,4	+ 11,4
XII	$TiCl_2\,(g) + 2\,Al\,(l) = 2\,AlCl\,(g) + Ti\,(s)$	+ 4,0	+ 2,8

$AlCl_3$ dar. Im Bereich der Subhalogenidbildung könnten aus Al-Legierungen Mangan, Eisen, Titan, Chrom, Vanadin, (Zink), Nickel und Kobalt bzw. Legierungen derselben untereinander hergestellt werden. Eine solche Umsetzung kann zur Aufarbeitung aluminothermisch hergestellter Zwischenprodukte angewendet werden. Im folgenden sei als Beispiel die Titanherstellung durch Vergasen des Aluminiums aus Ti-Al-Legierungen besprochen.

Einen solchen Weg haben bereits *J. Cueilleron* und *C. Pasquard*[18] beschritten. Diese Autoren gelangten jedoch zur Ansicht, daß sich bei den von ihnen gewählten Reaktionsbedingungen (10^{-4} Atm., 1000° C) kein Titan gewinnen läßt. Indessen konnte durch eigene Versuche gezeigt werden, daß es tatsächlich gelingt, aus einer Ti-Al-Vorlegierung mehr oder weniger reines Titan zu erhalten, sofern man Druck und Temperatur erhöht (z. B. Normaldruck, 1300 bis 1400° C).* Andere Versuche zeigten im Einklang mit der Rechnung, daß dagegen aus einer entsprechenden Zr-Al-Legierung kein Zr-Metall entsteht; vielmehr destilliert Zirkon in Form seiner Chloride ab. Dies steht ferner mit der Tatsache in Übereinstimmung, daß $ZrCl_4$ mit Aluminium nur zu $ZrCl_3$ reduziert wird. Eine Zr-Darstellung wäre unter Umständen eine anschließende Disproportionierungsreaktion von $ZrCl_3$ zu $ZrCl_2$ und Zr im Hochvakuum[19].

Aus Tabelle 3 und Abb. 2 läßt sich entnehmen, daß $TiCl_4$-Reduktion mit Aluminium im Existenzbereich des AlCl über $TiCl_2$ führt. Der geringe Dampfdruck dieser letztgenannten Verbindung im Bereich bis 1400° K legt die Annahme nahe, daß die Bildung von Ti-Metall verzögert wird. Die Reduktion wird daher bei Temperaturerhöhung um so mehr erleichtert, als gleichzeitig die AlCl-Bildung gefördert wird.

[18] *J. Cueilleron* und *C. Pasquard*, C. r. acad. sci., Paris **235**, 1220 (1952).
[19] *H. O. Nicolaus*, Chem. Rdsch. **10**, Nr. 1, 1—4 (1957).
* Darüber wird gesondert berichtet.

3

Chlor des reduzierten Chlorids, kcal bei °K								
1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
— 11,6	— 13,7	— 15,1	— 16,3					
— 8,6	— 7,5	— 5,5	— 3,2					
+ 1,7	+ 1,2	+ 0,7	— 0,1	— 0,9	— 1,5	— 2,1		
— 4,9	— 4,1	— 3,2	— 2,3	— 1,5	— 0,6	+ 0,2		
	— 9,2	— 12,6	— 15,7	— 19,2	— 22,4	— 25,7	— 28,9	— 31,1
	— 3,0	— 3,0	— 2,6	+ 2,5	+ 2,5	+ 2,5		
	— 7,9	— 4,2	— 1,8	— 1,4	— 4,4	— 7,2	— 10,3	— 13,3
+ 8,2	+ 5,9	+ 3,3	+ 0,5	— 2,5	— 5,0	— 7,5	— 10,0	— 12,6
+ 1,6	+ 0,4	— 0,7	— 1,8	— 3,0	— 4,2	— 5,1	— 6,3	— 7,4

Um nähere Aussagen über ein solches Herstellungsverfahren zu gewinnen, betrachten wir die Reaktionen VIII, X, XII sowie die Sublimation von $TiCl_2$. Die Gleichgewichtskonstanten unter Berücksichtigung der Aktivität a des Aluminiums betragen:

$$K_{p\,\mathrm{VIII}} = \frac{p_{TiCl_3} \cdot p_{AlCl}}{p_{TiCl_4} \cdot a} = \frac{p_{TiCl_3} \cdot \sqrt{K_{p\,\mathrm{XII}} \cdot p_{TiCl_2} \cdot a}}{p_{TiCl_4} \cdot a},$$

$$K_{p\,\mathrm{X}} = \frac{p_{TiCl_2} \cdot p_{AlCl}}{p_{TiCl_3} \cdot a} = \frac{p_{TiCl_2} \cdot \sqrt{K_{p\,\mathrm{XII}} \cdot p_{TiCl_2} \cdot a}}{p_{TiCl_3} \cdot a},$$

$$K_{p\,\mathrm{XII}} = \frac{(p_{AlCl})^2}{p_{TiCl_2} \cdot a^2}.$$

Reaktion	K_p bei °K				
	1300	1400	1500	1600	1700
VIII	35,1	76,7	155	412	759
X	0,048	0,22	0,55	1,56	3,69
XII	0,73	1,60	3,25	6,64	11,35
p_{TiCl_2} in Atm. 10^{-2}	0,184	1,7	4,9	16,6	61,6

Daraus errechnen sich bei Normaldruck und Aktivität $a = 1$ folgende Partialdrucke:

°K	Atm.			
	p_{TiCl_2}	p_{AlCl}	p_{TiCl_3}	p_{TiCl_4}
1300	0,00184	0,0367	0,00143	$0{,}15 \cdot 10^{-5}$
1400	0,017	0,165	0,0127	$2{,}73 \cdot 10^{-5}$
1500	0,049	0,399	0,0356	$9{,}18 \cdot 10^{-5}$
1600	0,166	1,05	0,111	$28{,}2 \cdot 10^{-5}$
1700	0,616	2,64	0,441	$153{,}2 \cdot 10^{-5}$

Die Ausbeute an Titan ist bezogen auf ein Äquivalent AlCl und wird daher durch seinen Partialdruck bestimmt. Für diesen gilt allgemein bei der Aktivität a des Aluminiums:

$$p^a_{AlCl} = a \cdot p^1_{AlCl}.$$

Für die maximale Ausbeute an metallischem Titan bei Reduktion von $TiCl_2$ folgt

$$A\% = \frac{{}^1/_2 \cdot p^{a=1}_{AlCl} \cdot a}{p_{TiCl_2} + p_{TiCl_3} + p_{TiCl_4} + {}^1/_2 \cdot p^{a=1}_{AlCl} \cdot a},$$

welche in Abhängigkeit von Aktivität und Temperatur aus nachstehender Tabelle hervorgehen.

°K	A%, a =						
	1	0,7	0,5	0,2	0,1	0,05	0,01
1300	84,5	80,0	73,8	52,7	36,1	22,4	6,1
1400	73,4	66,8	58,4	36,2	22,0	13,0	3,2
1500	70,2	61,9	53,7	32,2	18,7	10,4	2,3
1600	64,3	55,9	47,7	26,7	15,4	8,1	1,8
1700	55,3	46,3	38,1	19,5	11,0	5,8	1,2

In welchem Ausmaß die Legierungsbildung, das heißt die Aktivität des Aluminiums, den Umsatz beeinflußt, sei in folgender Aufstellung gezeigt.

Reaktion: $TiCl_{2\,(g)} + 2\ Al_{(l)} = Ti_{(s)} + 2\ AlCl_{(g)}$.

$$K_p^* = K_p \cdot a^2 = \frac{(p_{AlCl})^2}{p_{TiCl_2}}.$$

Temperatur: 1600° K.

a =	1	0,7	0,5	0,2	0,1	0,05	0,01
K_p^* =	6,64	3,26	1,67	0,27	0,066	0,0167	0,0007
ΔG^* =	— 6,0	— 3,8	— 1,6	+ 4,2	+ 8,6	+ 13,0	+ 23,0

Das einem bestimmten K_p^* zuzuordnende ΔG^* zeigt, welche freie Enthalpieänderung bei Legierungsbildung (Aktivitätsverminderung) Einfluß nimmt. *P. Groß* gibt z. B. an, daß sich die Aktivität des Aluminiums in flüssigen Si-Al-Legierungen nicht merklich vom Molenbruch unterscheidet[20]. In Al-Fe-Legierungen ist sie dagegen wesentlich kleiner als der Molenbruch, wächst aber stark mit der Temperatur. Auch über Fe-Al-Si-Legierungen liegen Angaben vor.

Unsere Ergebnisse weisen darauf hin, daß im Bereich höherer Temperaturen der Betrag von ΔG° für die Bildung einer Ti-Al-Legierung

[20] *P. Groß*, Berg- u. Hüttenmännische Mh. **101**, 267 (1956).

von geringem Ausmaß ist und daher für die Vergasung des Aluminiums aus der Ti-Al-Legierung von untergeordneter Bedeutung.

5. Oberflächenbehandlung von Metallen

Die thermochemischen Daten der untersuchten Reaktionen können auch zur Beurteilung über deren Anwendung bei Oberflächenbehandlungen von Metallen und Läuterungsvorgängen in Chloridschmelzen herangezogen werden. Es lassen sich Aussagen treffen, in welchen Fällen über die Gasphase oder den Schmelzfluß eine Grenzflächendiffusion in Aluminium eintreten kann oder wo umgekehrt eine Alitierung zu erwarten ist (siehe z. B. [21]).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Untersuchung der Reduktion von Metallchloriden mit Aluminium im Existenzbereich des Aluminiumsubhalogenides sicher Interesse verdient.

Diese Untersuchung wurde 1954 am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien durchgeführt und nunmehr nach Berücksichtigung der neueren Literatur veröffentlicht.

[21] *A. Schneider* und *W. Schmidt*, Z. Metallkunde **42**, 73 (1951).

Untersuchungen in den Systemen: V—B, Nb—B, V—B—Si und Ta—B—Si

Von

H. Kudielka, H. Nowotny und **G. Findeisen**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien, dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien und der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee G. m. b. H., Reutte/Tirol

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Juni 1957)

Mit Hilfe röntgenographischer Messungen werden die Boride von Vanadin und Niob untersucht, wobei eine neue Phase der ungefähren Zusammensetzung V_2B identifiziert wird, welche mit der entsprechenden Nb-Borid-Phase isotyp ist. Dieselbe Kristallart tritt auch im System: Ta—B auf. Die in der Literatur angegebene β'-Phase im Zweistoff: Nb—B erweist sich als NbO.

Im System: V—B—Si wird wie im analogen Mo-System die Existenz einer ternären T 2-Phase $Me_5(Si_{1/3}, B_{2/3})_3$ nachgewiesen[1]; ihre Gitterkonstanten werden ermittelt.

Im Schnitt Ta_2Si—Ta_2B besteht ein geringes Lösungsvermögen der beiden Phasen ineinander. Durch Zusatz von 20 Mol-% Ta_2Si zu Ta_2B erhält man die oben erwähnte neue Kristallart.

Bei den Borid-Siliziden der Metalle aus der 4 a-, 5 a- und 6 a-Gruppe werden die Stabilitätsbereiche der T 1-, T 2- und D 8_8-Phasen miteinander verglichen.

In Fortsetzung der Arbeiten über hochschmelzende Silicoboride[2] wurden zunächst die Randsysteme V—B und Nb—B einer neuerlichen Betrachtung unterzogen. Bekannt sind hier die Phasen der stabilen

[1] Me bedeutet Metall.

[2] *H. Nowotny, E. Dimakopoulou* und *H. Kudielka*, Mh. Chem. 88, 180 (1957).

Diboride VB_2[3] und NbB_2[3, 4], Nb_3B_4[4, 5], seit kurzem auch V_3B_4[6] sowie die Monoboride VB[7] und NbB[4, 5]. Dagegen sind relativ wenig Daten über metallreichere Boride zu finden. Wie aus mehreren Untersuchungen hervorgeht[8–12], spielen geringe Mengen an kleinen Metalloiden (B, C, N, O) eine bedeutende Rolle bei der Stabilisierung ternärer bzw. quaternärer Phasen von Siliziden. Dieser Umstand ist besonders bei Vanadin und Niob zu beachten, nehmen doch diese Elemente die kleinen Metalloide sehr leicht auf. In dieser Richtung liegen auch die Schwierigkeiten bei derartigen Untersuchungen, da genügend reine Ausgangskomponenten im allgemeinen nicht zur Verfügung stehen.

Weitere Angaben über Niob-Boride finden sich bei *L. Brewer, D. L. Sawyer, D. H. Templeton* und *C. H. Dauben*[4], die zwei weitere Phasen (NbB_n, NbB_m[13]) im Bereich zwischen Nb und NbB beschreiben; doch ist keine davon mit Ta_2B (C 16) isotyp. Ein Teil der im Röntgenogramm von Nb—B-Proben (50 At.-% B, 21 Min. bei 1530° C) auftretenden Linien ließ sich durch Annahme eines kubischen Gitters mit $a_w = 4{,}21$ ÅE indizieren. Eine solche Kristallart beschreiben auch *L. H. Andersson* und *R. Kieffling*[5] und bezeichnen sie mit β'. Darüber hinaus geben diese Autoren in 10 At.-% B enthaltenden Legierungen eine β-Phase an und schließen, daß β bei Raumtemperatur, dagegen β' bei hoher Temperatur beständig ist. Außerdem erhielten sie zwischen 25 und 35 At.-% B eine mit β'' bezeichnete Phase, die nach *Brewer, Sawyer, Templeton* und *Dauben*[4] möglicherweise die nicht näher identifizierte Nb-reichere Kristallart NbB_m sein könnte. Dabei wird festgestellt, daß auch eine zu NbB_m isotype Phase TaB_m[13] existiert.

Für unsere Versuche benützten wir die bereits in einer früheren Arbeit beschriebenen Ausgangsmaterialien. Beim Bor gelangte die reinere Sorte (mit 96,35% B) zur Anwendung.

---

[3] *J. T. Norton, H. Blumenthal* und *S. J. Sindeband*, Trans. AIME **185**, 749 (1949).

[4] *L. Brewer, D. L. Sawyer, D. H. Templeton* und *C. Dauben*, J. Amer. Ceram. Soc. **34**, 173 (1951).

[5] *L. H. Andersson* und *R. Kiessling*, Acta Chem. Scand. **4**, 160 (1950).

[6] *D. Moskowitz*, J. Metals **8**, 1325 (1956).

[7] *H. Blumenthal*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2942 (1952).

[8] *H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **85**, 255 (1954).

[9] *L. Brewer* und *O. Krikorian*, UCRL 2544, University of California (1954).

[10] *E. Parthé, H. Schachner* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **86**, 182 (1955).

[11] *H. Nowotny, B. Lux* und *H. Kudielka*, Mh. Chem. **87**, 447 (1956).

[12] *R. Kieffer, F. Benesovsky* und *B. Lux*, Planseeber. **4**, 30 (1956).

[13] Die Phasen wurden von *F. W. Glaser*[14] ohne nähere Begründung als Nb_2B und Nb_3B zitiert, bzw. TaB_m als Ta_3B.

[14] *F. W. Glaser*, J. Metals **4**, 391 (1952).

Die Metalle wurden vor dem Einsatz zwecks leichterer Pulverung im Wasserstoff versprödet[15]. Beim Tempern in Argon verschwindet das Hydrid; dafür bilden sich im Falle des Vanadins geringe Mengen von V_3N und einer in der Literatur als V_nO, möglicherweise $V_n(O, N)$ beschriebenen Phase[16, 17]. Nach Glühbehandlung des hydrierten Niobs entstanden Nb_2N und NbO sowie ein Niob-Mischkristall,dessen Gitter durch Einbau von Sauerstoff und Stickstoff aufgeweitet war. Aus diesem Befund geht hervor, daß trotz Verwendung von „reinem" Argon bei gleichzeitiger Getterung mit Vanadinpulver Sauerstoff und Stickstoff von den Proben außerordentlich leicht aufgenommen werden.

Die Herstellung der Proben für die Zweistoffe V—B und Nb—B erfolgte nach dem Heißpreßverfahren mit nachfolgendem Tempern (12 Stdn. 1600° C, bzw. 12 Stdn. 2000° C in Argonatmosphäre) im Wolframrohr-Kurzschlußofen. Einige Nb—B-Legierungen wurden ferner mittels eines Arcatom-Gerätes niedergeschmolzen; das Schmelzen im *Kroll*-Ofen gelang dagegen nicht vollständig. Bei den Schmelzproben war im Vergleich zu den heißgepreßten Proben außer merklichen Borverlusten stärkere Oxydation festzustellen.

Die Proben im Schnitt: $V_{(5)}B_{(3)}$—V_5Si_3 sowie die Legierung $Ta_{(5)}B_{(3)}$ wurden kaltgepreßt und in Argon gesintert (24 Stdn. 1450° C), während die Reihe: Ta_2Si—Ta_2B nach dem Kaltpressen in Wasserstoff erhitzt wurde (12 Stdn. 1900° C, Pulver der Probenzusammensetzung als Getter).

Von sämtlichen Legierungen wurden *Debye-Scherrer*-Aufnahmen mit CrKα-Strahlung hergestellt.

Vanadin—Bor. In diesem System wurden 30 Proben untersucht. Bezüglich Struktur und Zusammensetzung fanden wir bei den Phasen VB_2, V_3B_4 und VB Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen. Zwischen Vanadin und VB tritt jedoch ein weiteres Linienmuster auf, das auf eine bedeutende Stabilität des diesem zuzuordnenden Gitters hinweist. Sein Interferenzsystem, welches eine gewisse Ähnlichkeit sowohl mit der T 2-Struktur als auch mit dem D 8_8-Typ zu erkennen gibt, tritt bei der ungefähren Zusammensetzung von 30 At.-% B am stärksten hervor. Die Ermittlung der Formel ist schon dadurch sehr erschwert, daß fast bei keiner Legierung völlige Gleichgewichtseinstellung vorlag. Die metallreichen Proben enthielten ferner noch geringe Mengen an vom Herstellungprozeß stammenden Fremdphasen wie V_2C, V_3N und V_nO.

Niob—Bor. Die Untersuchung von ebenfalls 30 Proben liefert einen ganz analogen Befund. Im Einklang mit den schon bekannten Ergeb-

[15] in dem versprödeten Niob z. B. liegt nur ein relativ kleiner Anteil Hydrid neben Metall vor.

[16] *A. U. Seyboldt* und *H. T. Sumsion*, J. Metals **5**, 292 (1953).

[17] *N. Schönberg*, Acta Chem. Scand. **8**, 221 (1954).

nissen steht das Auftreten von NbB_2, Nb_3B_4 und NbB, deren Strukturen bereits bestimmt wurden sowie die Bildung einer von *Brewer*, *Sawyer*, *Templeton* und *Dauben*[4] aufgefundenen Nb-reicheren Phase NbB_m. Einen Hinweis auf das Bestehen einer weiteren metallreichen Kristallart konnten wir allerdings nicht erhalten. Der Grund dafür könnte sein, daß alle Autoren, die sich mit diesem System beschäftigten, wohl zumindest sauerstoffhaltige Legierungen in Händen[5] hatten. So konnten wir die von *Andersson* und *Kieβling* als β'-Phase bezeichnete kubische Kristallart mit $a_w = 4{,}210$ ÅE, die offenkundig auch von *Brewer* und Mitarbeitern[4] gefunden worden ist, eindeutig als NbO identifizieren. Demnach vermindert sich die Zahl der im System Nb—B vermuteten Phasen auf jeden Fall. Ein Teil der Linien, welche von den letztgenannten Autoren in der NbB_m enthaltenden Probe neben Nb und NbB aufgefunden wurde, stimmt zweifellos mit dem von uns festgestellten Muster überein; Analoges gilt für NbB_n.

Bei Proben zwischen 53,6 und 72,2 At.-% B beobachtet man an den Diboriddiagrammen eine Aufspaltung der Linien, die sich durch Annahme von jeweils zwei Diboridgittern mit verschiedenen Achsenverhältnissen erklären läßt. Die Bildung einer metastabilen niedrigersymmetrischen Phase läßt sich auf Grund des wechselnden Intensitätsverhältnisses der aufgespaltenen Linien bei verschiedenen Proben, das heißt wegen der wechselnden Mengen der Teilgitter, ausschließen. Es handelt sich demnach um die bei hochschmelzenden Stoffen häufig beobachtete Erscheinung, daß sich im homogenen Gebiet[4, 5] dem Konzentrationsausgleich durch Diffusion merkliche Widerstände entgegenstellen, welche wir in unserem Falle durch einen ausgedehnten Glühprozeß (zusätzlich 12 Stdn. 2000° C, Argonatmosphäre) überwinden konnten; es entstand dann ein einheitliches Diborid. Das Achsenverhältnis nimmt im homogenen Bereich nach der Nb-Seite hin zu.

Wie beim System V—B war auch hier die Gleichgewichtseinstellung mangelhaft und es zeigten sich nicht zum eigentlichen System gehörende Phasen, wie $Nb_2(N, C)$ und NbO. Die Konzentration des metallreichen Borids liegt ebenfalls bei etwa 30 At.-% Bor.

Wie bereits festgestellt[4], liegt bei NbB_m und der entsprechenden TaB_m-Phase Isotypie vor. In einer Probe der Zusammensetzung $Ta_{(5)}Si_{(3)}$ läßt sich neben TaB, Ta_2B und Ta wieder das gleiche Linienmuster erkennen. Obwohl auch hier kein Gleichgewicht erreicht war, kann folgendes ausgesagt werden: Die drei metallreichen Phasen bei etwa 30 At.-% B in V—B, Nb—B und Ta—B sind isotyp, wobei auffällt, daß diese Kristallart bei V—B homogen erhalten werden kann, während dies bei Nb—B und Ta—B nicht der Fall war. Die Aufnahmen deuten außerdem auf eine vergleichsweise geringere Stabilität dieser Phase bei Nb—B und Ta—B hin.

Ta_2B—Ta_2Si. Es zeigt sich im Schnitt Ta_2B—Ta_2Si, daß obige metallreiche Boridphase erst bei Ta_2Si-Zusatz deutlich in Erscheinung tritt. Wie bei *Brewer*, *Sawyer*, *Templeton* und *Dauben*[4] ist in Ta_2B-Proben stets neben dem C 16-Typ in geringen Mengen eine weitere Kristallart zu finden, welche der neuen Phase entspricht. In dieser Reihe enthält eine Legierung mit 4 Mol-% Ta_2Si bereits mehr von dem metallreicheren Borid, während bei 20 Mol-% Ta_2Si dessen Linienmuster sehr stark zum Ausdruck kommt. Eine Stabilisierung durch Silizium erscheint

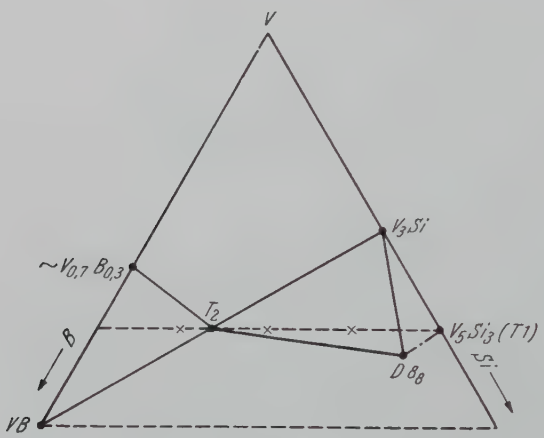


Abb. 1. Aufteilung der Phasenfelder bei: V—VB—T 1

dadurch nahegelegt. Über weitere in diesem Schnitt auftretende Kristallarten kann erst nach einer eingehenderen Untersuchung des Systems Ta—Si—B berichtet werden.

V—Si—B. Die Gehalte an Bor und Silizium wurden in dem Schnitt V_5Si_3—$V_{(5)}B_{(3)}$ im Verhältnis 3 : 1, 1 : 1 und 1 : 3 variiert. Am interessantesten hierbei war die Feststellung einer *T* 2-Phase, bei der das Verhältnis Si/B demjenigen von *T* 2 in Mo—Si—B gleich ist (Schräglinienbeziehung). Für ein solches Verhältnis spricht auch die Aufteilung der Phasenfelder. Von einem geringen Anteil an V_3N abgesehen, enthält die Legierung der Zusammensetzung B : Si = 3 die *T* 2-Phase und VB. Das metallreiche Borid tritt nur in sehr geringer Menge auf. Bei B : Si = 1 besteht Gleichgewicht zwischen *T* 2 und *D* 8_8, bei B : Si = 1/3 findet man *T* 2, V_3Si und *D* 8_8. Abb. 1 veranschaulicht die gegenseitige Lage der $V_5(Si, B)_3$-Phasen: *T* 1, *T* 2 und *D* 8_8, wobei bemerkenswert ist, daß die ternäre *D* 8_8-Struktur eine geringe Neigung zur Verschiebung in Richtung auf höhere Metalloidgehalte aufweist[9]. Der von *H. Nowotny*, *E. Parthé*, *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*[8] eingehend untersuchte Substitutionsmechanismus des ternären kohlenstoffstabilisierten *D* 8_8-

Mischkristalls im System Mo—Si—C kann auch dafür als Deutung herangezogen werden. Auf die Stabilisierung des $D\,8_8$-Typs durch Einbau von Bor wurde bereits früher aufmerksam gemacht[11]. Die Auswertung der $T\,2$-Struktur (D_{4h}^{18}) der Zusammensetzung V_5SiB_2 einschließlich der Intensitätsberechnung[18] geht aus Tabelle 1 hervor. Die Gitterkonstanten

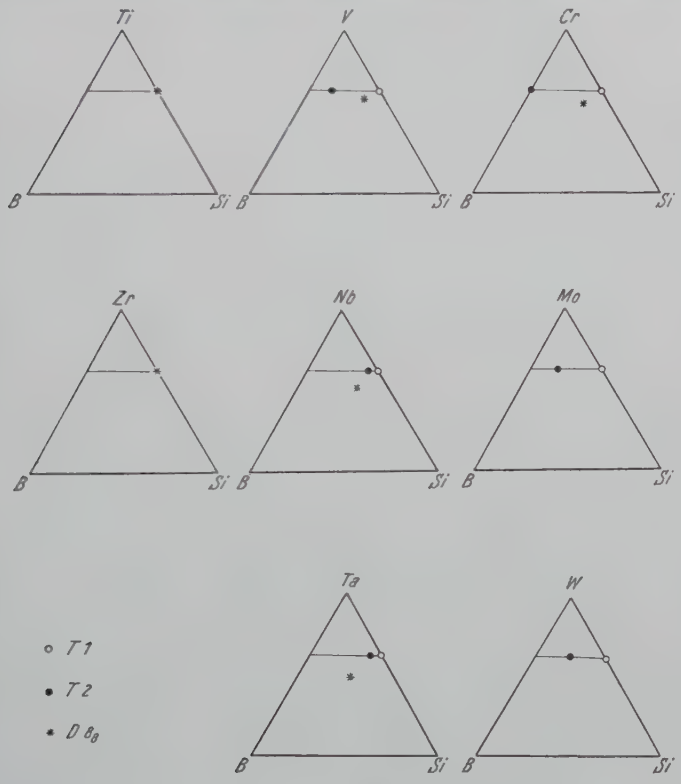


Abb. 2. Lage der T_1-, T_2- und $D\,8_8$-Phase in den Borid-Silizid-Systemen

ergaben sich zu: $a = 5{,}80\ k\,X \cdot E$, $c = 10{,}77\ k\,X \cdot E$, $c/a = 1{,}858$. Nachdem die Auswertung der $T\,2$-Phase aus einer Aufnahme einer nicht homogenen Legierung erfolgte, läßt sich wegen der Koinzidenzen kein sicherer Schluß auf eine etwaige Ordnung von Si und B ziehen.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse an den $Me_5(Si, B)_3$-Phasen fördert bei vergleichender Betrachtung der Dreistoffe: Me—Si—B eine

[18] Der Intensitätsberechnung wurden folgende Punktlagen und Parameter zugrunde gelegt: V in 4 (c) und 16 (1) mit $x_V = 0{,}160$ und $z_V = 0{,}143$; Si und B sowohl statistisch verteilt wie geordnet auf 4 (a) und 8 (h) mit $x_{Si—B} = 0{,}375$.

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von V_5SiB_2; CrKα-Strahlung

hkl	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta_{ber.}$	$10^3 \cdot \sin^2\vartheta_{beob.}$	$J_{ber.}$		$J_{beob.}$
			statistisch	geordnet	
002	45,3	—	1,2	0,1	—
110	78,1	77,8	0,2	0,6	ss
112	123,4	—	5,5	4,0	—
200	156,2	—	4,2	2,1	—
004	181,1	181,3	6,2	6,2	s
202	201,5	204,7	8,8	4,9	ss
211	206,6	206,8	32,2	36,1	st
114	259,2	260,7	25,2	37,2	mst
213	297,2	296,6	123,0	106,3	sst
220	312,4	311,1	8,7	1,1	s
204	337,3	337,2	32,5	39,8	st
222	357,7	—	1,1	0,2	—
310	390,5	393,5	46,7	50,5	st
006	407,5	408,0	11,8	8,4	sss
312	435,8	—	1,6	0,0	—
215	468,3	—	6,8	4,3	—
116	485,6	—	0,3	1,6	—
224	493,5	—	1,1	2,6	—
321	519,0	—	0,1	0,0	—
206	563,7	—	0,4	1,3	—
314	571,6	—	0,4	0,1	—
323	609,6	—	3,7	1,9	—
400	624,8	—	4,6	1,9	—
402	670,1	—	1,1	1,2	—
411	675,2	672,6	14,0	14,8	ms
330	702,9	700,2	10,5	13,4	ss
226	719,9	720,8	6,1	2,0	ms
008	724,4		14,4	13,5	
332	748,2	—	4,9	3,7	—
217	750,0	750,0	44,5	52,0	mst
413	765,8	765,8	37,0	37,0	m
325	780,7	782,5	2,0	0,6	m
420	781,0		16,5	21,5	
316	798,0	795,3	37,0	23,3	s
118	802,5	806,5	0,2	0,4	m
404	805,9		31,0	47,0	
422	826,3	—	1,5	0,1	—
208	880,6	—	1,3	0,0	—
334	884,0	884,1	103,9	119,5	st
415	936,9	—	5,0	5,0	—
424	962,1	—	2,0	8,3	—
431	987,8	—	2,1	2,1	—

weitere bemerkenswerte Regelmäßigkeit an den Tag (Abb. 2). Man erkennt, daß von den drei Phasen $T\,1$, $T\,2$ und $D\,8_8$ stets die erstgenannte ($T\,1$) als Randphase Me_5Si_3 bzw. $Me_5(Si, B)_3$ auftritt, wobei

die Löslichkeit von Bor im T 1-Typ bereits als Anzeichen für den Strukturwechsel aufgefaßt werden kann[19]. T 2 wandert auf der Linie $Me_{(5)}Si_{(3)}$—$Me_{(5)}B_{(3)}$; und zwar beim Übergang von der 5 a- zur 6 a-Gruppe zu höheren und bei zunehmender Periodenzahl zu niedrigeren Borgehalten. In der 4 a-Gruppe existieren weder T 1 noch T 2, obwohl nach obigem Schema für den Fall Ti—Si—B ähnliche Verhältnisse bestehen könnten wie bei Nb—Si—B. Doch spielen hier sicher schon sehr geringe Mengen an den kleinen Metalloiden (O, N) eine für die Stabilisierung wesentliche Rolle.

Wie bereits erwähnt wurde, wandert die $D\,8_8$-Phase in dem Maße von der Zusammensetzung Me_5Si_3 in Richtung auf die Borecke hin, als Gruppen- und Periodenzahl zunehmen. Allerdings sind für das Bestehen dieser Struktur in den Systemen: Mo—Si—B und W—Si—B bisher keine Anzeichen gefunden worden. Es sei aufmerksam gemacht, daß sich innerhalb einer Gruppe T 1—T 2 einerseits und T 1—$D\,8_8$ anderseits hinsichtlich des Borgehaltes gegenläufig bewegen; besonders gering sind die Unterschiede in den Zusammensetzungen der drei Typen im System Nb—Si—B.

Dieser Überblick über die Dreistoffe legt die Ansicht nahe, daß T 1- und T 2-Phasen der Zusammensetzungen Nb_5Si_3 und Ta_5Si_3 weniger Hoch- und Tieftemperaturmodifikationen als vielmehr binäre bzw. stabilisierte ternäre Phasen darstellen, wobei nicht nur bei Bor, sondern auch bei anderen kleinen Atomen, wie C, N und O, mit Stabilisierungseffekten zu rechnen sein wird. Demnach wäre die T 2-Phase ähnlich wie $D\,8_8$ eine durch Metalloide stabilisierte Kristallart.

Den Herren Direktor Dr. *R. Kieffer* und Dr. *F. Benesovsky* sei an dieser Stelle für stete Unterstützung und Förderung herzlicher Dank gesagt.

[19] Wir benützen die Gelegenheit, auf einen Druckfehler in der Arbeit *H. Nowotny, B. Lux* und *H. Kudielka*[11] hinzuweisen: Gitterkonstante von Nb_5Si_3 (T 2) soll lauten $a = 6{,}557$ anstatt $a = 6{,}777$.

Über Amidine, Imidazoline und Tetrahydropyrimidindionderivate mit Guajacylgruppierung

X. Mitteilung*: Zur Chemie des Vanillins und seiner Derivate

Von

K. Kratzl und **E. Meisert**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 19. Juni 1957)

Die Synthesen einfacher Amidine, ausgehend vom Vanillonitril, sowie der Ringschluß mit Äthylendiamin zu den entsprechenden Imidazolinen werden beschrieben. Durch Umsetzung der Amidine mit substituierten Malonestern werden Tetrahydropyrimidindione erhalten.

Zweikernige Imidazoline werden aus Vanillonitril mit Dibromalkanen und nachfolgendem Schmelzen mit dem Toluolsulfonat des Äthylendiamins dargestellt.

I. Einfache Amidine, Imidazoline und Tetrahydropyrimidindione

In Fortsetzung der Arbeiten dieser Reihe (Einführung von Guajacylsubstituenten in pharmakologisch wirksame Systeme) wurden neue ein- und zweikernige Amidine und Imidazoline bzw. Pyrimidindionderivate hergestellt.

Die am besten geeigneten Synthesewege[1] werden in der nachfolgenden Formelübersicht zusammengestellt. Als Ausgangsprodukt für viele

* *Druckfehlerberichtigung*: Die letzten Mitteilungen der Reihe „Zur Chemie des Vanillins und seiner Derivate" von *K. Kratzl* und Mitarb. sind umzubenennen:

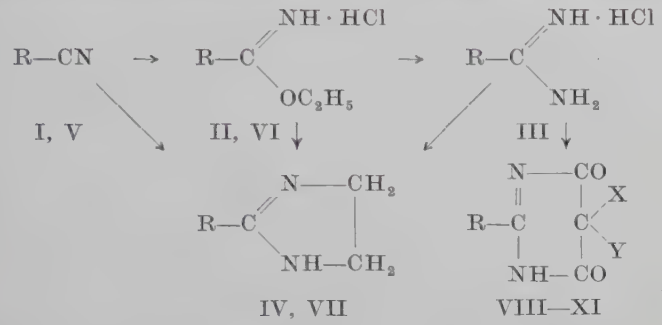
Bisher VI. *K. Kratzl, V. Schuller-Götzburg* und *H. Silbernagel*, Mh. Chem. **86**, 251 (1955), in VII.

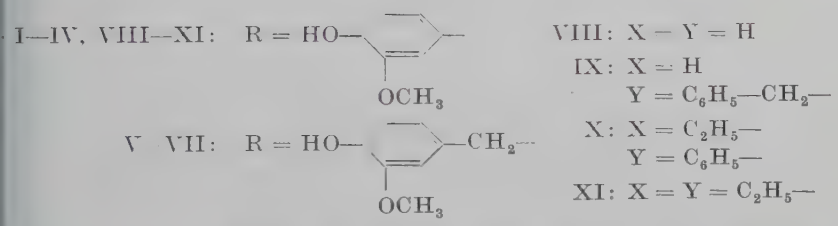
Bisher VII. *H. Silbernagel*, ibid. **86**, 256 (1955), in VIII.

Bisher VII. *G. Billek*, ibid. **87**, 106 (1956), in IX.

[1] Näheres experimentelles Material siehe Dissertation *E. Meisert*, Universität Wien (1955).

Synthesen diente Vanillonitril (I), das nach der Methode von *Pinner*[2] über den Iminoäther (II) in das Vanilloamidin (III) übergeführt wurde, ein Verfahren, das schon früher von *Towse* und *Pyman*[3] zur Darstellung des Veratroamidins herangezogen wurde. Unabhängig von dieser Arbeit





hat inzwischen *Walker*[4] den gleichen Weg gewählt; die Eigenschaften seines Produktes stimmen mit unserem überein[1]. Die Umsetzung des Vanillonitrils (I) mit Ammonrhodanid führte hingegen nicht zum Ziel. 2-(3′-Methoxy-4′-hydroxy-phenyl)-imidazolin (IV) konnte in guter Ausbeute sowohl aus Vanillinsäure-iminoäther-hydrochlorid (II) als auch aus Vanilloamidin-hydrochlorid (III) mit Äthylendiamin erhalten werden. Schließlich kann bereits Vanillonitril (I) mit dem Toluolsulfonat des Äthylendiamins zum Imidazolin (IV) nach einem Verfahren von *Oxley, Short* und *Partridge*[5] umgesetzt werden. Die Synthesen der Vorstufen des Vanillonitrils, Vanillinoxim[6] und Acetylvanillonitril[7] wurden verbessert. Die Darstellung der homologen Verbindung (VII) geht vom Acetylhomovanillo-nitril[8] aus. Nach *Pinner*[2] wird aus (V) der Imino-

[2] *A. Pinner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 1889 (1877); **23**, 2942 (1890).
[3] *A. P. Towse* und *F. L. Pyman*, J. Chem. Soc. London **1931**, 2991.
[4] *D. F. Walker*, J. Amer. Pharm. Soc. **44**, 580 (1955).
[5] *P. Oxley, W. F. Short* und *W. M. Partridge*, J. Chem. Soc. London **1942**, 106; **1945**, 686; **1946**, 147; **1947**, 394, 703, 963, 1110; **1949**, 449, 2683, 3043. — *L. Bauer*, ibid. **1950**, 109, 459, 1826.
[6] *B. Lach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 1786 (1883).
[7] *E. Marcus*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 3654 (1891).
[8] *H. F. Fisher* und *H. Hibbert*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1208 (1947).

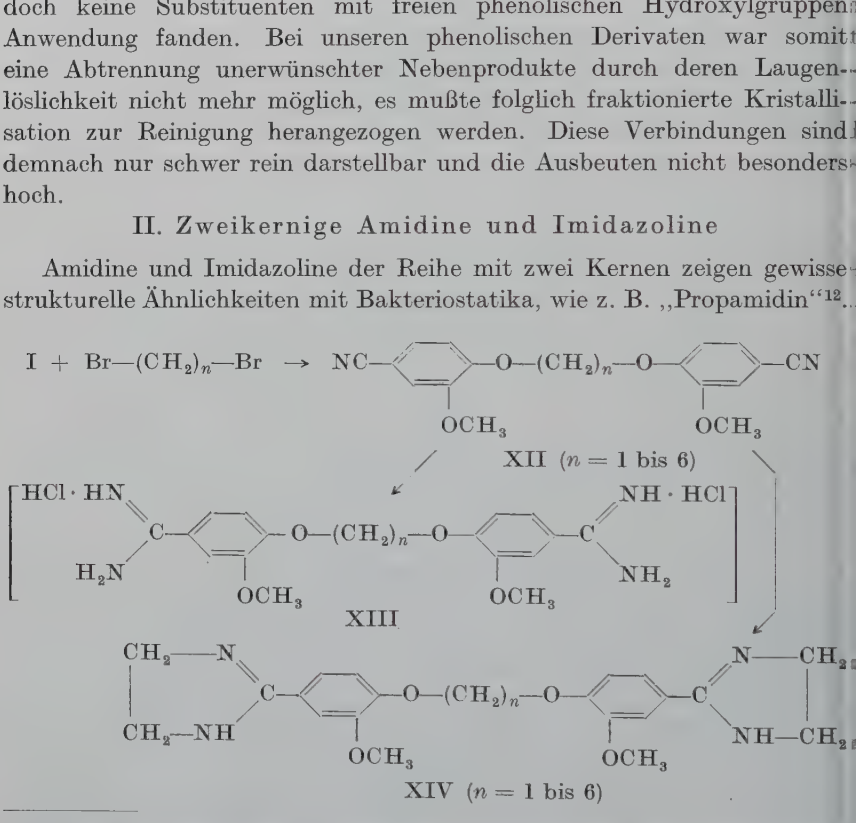
äther (VI) erhalten, der sich mit Äthylendiamin zum 2-(3′-Methoxy-4′-hydroxy-benzyl)-imidazolin umsetzen läßt.

Den bisher erwähnten Substanzen III, IV und VII kommen ihrer Konstitution nach Kreislaufwirkung und eventuell Antihistaminaktivität zu[9].

Die Umsetzung des Amidins III mit Malonsäureestern führt in die Reihe der Tetrahydropyrimidindione VIII bis XI, die gewisse Ähnlichkeit mit Sedativa (Barbiturata) aufweisen. Diese Ringschlußreaktion wurde von *Pinner*[10], sowie von *Dox* und *Yoder*[11] untersucht, wobei jedoch keine Substituenten mit freien phenolischen Hydroxylgruppen Anwendung fanden. Bei unseren phenolischen Derivaten war somit eine Abtrennung unerwünschter Nebenprodukte durch deren Laugenlöslichkeit nicht mehr möglich, es mußte folglich fraktionierte Kristallisation zur Reinigung herangezogen werden. Diese Verbindungen sind demnach nur schwer rein darstellbar und die Ausbeuten nicht besonders hoch.

II. Zweikernige Amidine und Imidazoline

Amidine und Imidazoline der Reihe mit zwei Kernen zeigen gewisse strukturelle Ähnlichkeiten mit Bakteriostatika, wie z. B. „Propamidin“[12].



[9] Die pharmakologische Untersuchung wurde am Pharmakologischen Institut der Universität Wien, Leitung Prof. Dr. *Brücke*, durchgeführt. Es wird an anderer Stelle darüber berichtet werden.

[10] *A. Pinner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 1654 (1883); **18**, 763 (1885); **26**, 2122 (1893); **41**, 3517 (1908).

[11] *A. W. Dox* und *L. Yoder*, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 361 (1922); **43**, 6831 (1921).

[12] *J. N. Ashley*, *H. J. Barber* und *A. J. Ewins*, J. Chem. Soc. London **1942**, 103.

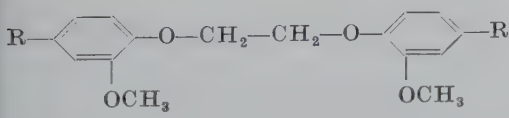
Diese Bis-(4-Amidino-2-methoxy-phenoxy)-ω,ω'-alkane (XIII) und die Bis-(4-Imidazolino-2-methoxy-phenoxy)-ω,ω'-alkane (XIV) sind über die entsprechenden Dinitrile, die Bis-(4-Cyano-2-methoxy-phenoxy)-ω,ω'-alkane (XII) zugänglich.

Die direkte Verätherung des Vanillonitrils (I) erwies sich als gut brauchbare Reaktion. Bei den höheren Gliedern ($n = 4$ bis 6) tritt der Monobromäthyläther als Nebenprodukt auf, der sich jedoch leicht durch seine Löslichkeit in Äthanol abtrennen läßt. Die Ausbeuten der Dinitrile (XII) waren bei $n = 1$ 17%, $n = 2$ 50%, $n = 3$ 62%, $n = 4$ 50 bis 60%, $n = 5$ 74%, $n = 6$ 63%.

Die Umsetzung der Dinitrile (XII) zu den Diamidinen (XIII) gelang nur in sehr schlechter Ausbeute, obwohl viele Methoden[1] zur Anwendung kamen. Schließlich führte das Verfahren von *Oxley, Short* und *Partridge*[5], welches in einer Umsetzung des Dinitrils mit Ammoniumsalzen, insbesondere Ammonrhodanid und Ammoniumbenzolsulfonat, im Schmelzfluß bei 200° besteht, einigermaßen zum Ziel. Bei den höherschmelzenden Dinitrilen waren die Ausbeuten unter 1% und es wurden außerdem unreine Produkte erhalten.

Die Bisimidazoline (XIV) hingegen können mittels der Salze des Äthylendiamins, vor allem des p-Toluolsulfonats, bei 200 bis 210° in guter Ausbeute erhalten werden. Auch hier sind die Ausbeuten vorwiegend vom Schmelzpunkt des Dinitrils abhängig. Die Bisimidazoline sind an sich viel stabilere Verbindungen als die entsprechenden Amidine. Diese Eigenschaft verhindert weitere Umsetzungen und Zersetzungen im Schmelzfluß.

In einem Fall ($n = 2$) konnte das Dinitril (XII) dadurch erhalten werden, indem Vanillin mit Dibromäthan zum Dialdehyd (XV) umgesetzt und dessen Dioxim (XVI) dehydratisiert wurde. Die Reaktion des Vanillinnatriums mit Dibromäthan verläuft hier zwar vorwiegend zum Monobromäthyläther, so daß die Ausbeuten niedrig sind. Man kann aber das β-Bromäthylvanillin nochmals mit Vanillinnatrium umsetzen und erhält so den Dialdehyd in einer Ausbeute von 55%.



XV: R = —CHO
XVI: R = —CH=NOH
XII ($n = 2$): R = —CN

Experimenteller Teil

I. Einfache Amidine, Imidazoline und Tetrahydropyrimidindione

Vanillinoxim[6]*:* 51 g Vanillin werden in wenig Äthanol warm gelöst und mit gesättigten wäßr. Lösungen von 35 g Hydroxylaminchlorhydrat und 27 g Natriumkarbonat versetzt, 3 Stdn. zum Sieden erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Ausbeute fast 100%, Schmp. 121°.

Acetylvanillonitril[7]*:* 50 g Vanillinoxim werden mit 80 ml Essigsäureanhydrid und 10 g Natriumacetat 4 bis 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und danach gekühlt. Nach Absaugen werden die Kristalle mit Wasser gewaschen, die Mutterlauge wird mit Wasser versetzt. Aus viel Wasser (Tierkohle) 80 bis 95% vom Schmp. 110°.

Vanillonitril: Nach *Ritter*[13].

Vanillinsäure-iminoäther-chlorhydrat (II): 30 g Vanillonitril, 65 ml absol. Benzol und 30 ml absol. Äthanol werden bei 0° mit trock. HCl gesättigt und 12 Stdn. bei 0° stehen gelassen. Man versetzt mit 100 ml absol. Äther, filtriert und wäscht mit Äther nach. 72% vom Schmp. 149° (Zers.). Nicht umgesetztes Vanillonitril wird nach Abdestillieren des Lösungsmittels wiedergewonnen.

Vanilloamidin (III): 29 g vorstehenden Iminoäthers werden in 50 ml absol. Äthanol suspendiert und mit absol. äthanol. Ammoniak in mehreren Anteilen unter kräftigem Schütteln versetzt. Nach 48stünd. Stehen bei Zimmertemp. wird der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat eingeengt. Aus 6%iger wäßr. Salzsäure werden 65 bis 70% vom Schmp. 271 bis 272° (Zers.) erhalten.

$C_8H_{11}O_2N_2Cl$ (202,64). Ber. C 47,42, H 5,47.
Gef. C 47,55, 47,39, H 5,36, 5,56.

2-(3'-Methoxy-4'-hydroxy-phenyl)-imidazolin (IV)

a) Aus dem Nitril: 3,9 g Vanillonitril (I) und 5,75 g 2-Aminoäthylammonium-toluolsulfonat werden unter Rühren auf 200 bis 210° erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht (etwa 90 Min.), in 50 ml Wasser gelöst und nicht umgesetztes Vanillonitril durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Die wäßr. Lösung wird mit konz. Ammoniak gefällt. Die rohe Base wird in einer Ausbeute von 42% und einem Schmp. von 245 bis 250° erhalten.

Chlorhydrat: Durch Umkristallisieren der Base aus 6%iger wäßr. Salzsäure. Schmp. 225 bis 226°.

$C_{10}H_{13}O_2N_2Cl \cdot H_2O$ (246,69). Ber. N 11,36, CH_3O 12,58.
Gef. N 11,52, 11,55, CH_3O 12,44, 12,49.

Pikrat: Aus dem Chlorhydrat durch gelindes Erwärmen mit äthanol. Pikrinsäure. Schmp. 247 bis 248°.

$C_{16}H_{15}O_9N_5$ (421,32). Ber. C 45,61, H 3,59,
Gef. C 45,81, 45,82, H 3,52, 3,56.

b) Aus dem Iminoäther: 5,3 g Vanillinsäure-iminoäther-chlorhydrat (II) und 4,15 g Äthylendiamin werden in 100 ml absol. Äthanol 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird in 3%iger wäßr. Salzsäure aufgenommen und mit Ammoniak gefällt. Ausbeute 65%.

c) Aus dem Amidin: 5 g Vanilloamidin-chlorhydrat (III) und 1,7 g Äthylendiamin werden in 100 ml absol. Äthanol 20 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung wie unter b, Ausbeute 62%.

Acetylhomovanillonitril: Nach *Fisher* und *Hibbert*[8].

[13] *D. M. Ritter*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2738 (1946).

Homovanillonitril (V): 8,2 g vorstehender Verbindung werden in 10 ml Methanol mit 100 ml 4%iger wäßr. Natronlauge bei 60° bis zur klaren Lösung geschüttelt, angesäuert und das ausgefallene Öl in Äther aufgenommen. Das Homovanillonitril siedet bei 2 Torr bei 135 bis 145°. Ausbeute 50 bis 57%.

$C_9H_9O_2N$ (163,18). Ber. CH_3O 19,02. Gef. CH_3O 19,09, 18,99.

Homovanillinsäure-iminoäther-chlorhydrat (VI): 7,4 g Homovanillonitril (V) in 20 ml absol. Äther und 5,3 ml absol. Äthanol werden bei 0° mit trock. HCl gesättigt und 24 Stdn. bei 0° stehen gelassen. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen und über Natriumhydroxyd im Vak. getrocknet. Schmp. 123 bis 124° (Zers.), Ausbeute 85%.

2-(3'-Methoxy-4'-hydroxy-benzyl)-imidazolin (VII): 9,4 g vorstehender Verbindung werden langsam in eine Lösung von 2,52 g Äthylendiamin in 50 ml absol. Äthanol eingetragen und 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wird unter vermindertem Druck abgedampft, der Rückstand mit 8%iger Salzsäure versetzt und weiter eingeengt. Das Chlorhydrat wird in einer Ausbeute von 75% erhalten; aus Äthanol-Äther Schmp. 170 bis 171°.

$C_{11}H_{15}O_2N_2Cl$ (242,70). Ber. C 54,44, H 6,23.
Gef. C 54,52, 54,40, H 6,23, 6,29.

Pikrat:

$C_{17}H_{17}O_9N_5$ (435,35). Ber. C 46,90, H 3,94.
Gef. C 47,03, 47,12, H 4,08, 4,08.

2-(3'-Methoxy-4'-hydroxy-phenyl)-tetrahydropyrimidindion (VIII): Eine Lösung von 1,15 g Natrium in 25 ml absol. Äthanol wird mit 2,03 g Vanilloamidin (III) und 1,7 g Malonsäurediäthylester 12 Stdn. zum Sieden erhitzt, im Vak. eingeengt und mit Salzsäure angesäuert. Nach Zugabe von 15 ml Wasser wird abgesaugt (Ausbeute 0,8 g) und mehrmals aus verd. Essigsäure umkristallisiert. 0,1 g gelblicher Kristalle vom Schmp. über 300°.

$C_{11}H_{10}O_4N_2$ (234,21). Ber. CH_3O 13,24. Gef. CH_3O 12,93, 13,03.

2-(3'-Methoxy-4'-hydroxy-phenyl)-5-benzyl-tetrahydropyrimidindion (IX): 1,15 g Natrium in 25 ml absol. Äthanol werden mit 2,03 g Vanilloamidin und 2,5 g Benzylmalonester 9 Stdn. zum Sieden erhitzt und wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Rohausbeute 0,9 g, mehrmals aus Äthanol-Essigsäure (1 : 1) 0,1 g gelblicher Kristalle vom Schmp. 296 bis 298°.

$C_{18}H_{16}O_4N_2$ (324,33). Ber. C 66,65, H 4,97.
Gef. C 66,39, 66,35, H 4,88, 5,04.

2-(3'-Methoxy-4'-hydroxy-phenyl)-5-äthyl-5-phenyl-tetrahydropyrimidindion (X): 27,8 g Natrium in 750 ml absol. Äthanol werden mit 41 g Vanilloamidin und 53 g Phenyl-äthyl-malonester 14 Tage bei 20° stehen gelassen und anschließend 3 Stdn. auf 60° erhitzt. Aufarbeitung wie bei VIII, wobei jedoch abschließend mit Ammoniak gefällt wird. Rohausbeute 15%, aus verd. Äthanol 7% vom Schmp. 257 bis 261°.

$C_{19}H_{18}O_4N_2$ (338,35). Ber. C 67,45, H 5,36.
Gef. C 67,76, 67,75, H 5,55, 5,50.

2-(3'-Methoxy-4'-hydroxy-phenyl)-5,5-diäthyl-tetrahydropyrimidindion (XI): 10,15 g Vanilloamidin-hydrochlorid und 6,5 g Diäthylmalonester werden in eine Lösung von 3,5 g Natrium in 130 ml absol. Äthanol eingetragen

und 18 Stdn. auf 75° erwärmt. Aufarbeitung wie bei X. Rohausbeute 15%, aus wäßr. Äthanol Schmp. 220 bis 222,5°.

$C_{15}H_{18}O_4N_2$ (290,30). Ber. C 62,05, H 6,24.
Gef. C 62,23, 62,31, H 6,16, 6,08.

II. Zweikernige Nitrile und Imidazoline

Bis-(4-cyano-2-methoxy-phenoxy)-ω,ω'-alkane (XII, n = 1 bis 6): Eine Lösung von 0,1 Mol Vanillonitril (I) und 0,1 Mol Kaliumhydroxyd in 75 ml Äthanol wird langsam mit 0,05 Mol des entsprechenden ω,ω'-Dibromalkans versetzt und danach 24 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und aus Essigsäure umkristallisiert.

n	Formel	Ausbeute	Schmp.	CH_3O	
				ber.	gef.
1	$C_{17}H_{14}O_4N_2$	19%	236°	20,0	19,92, 20,07
2	$C_{18}H_{16}O_4N_2$	57%	267°		vgl. unten
3	$C_{19}H_{18}O_4N_2$	62%	201—202°	18,25	17,99, 18,12
4	$C_{20}H_{20}O_4N_2$	55%	173—175°	17,53	17,56, 17,58
5	$C_{21}H_{22}O_4N_2$	74%	132°	16,8	16,84
6	$C_{22}H_{24}O_4N_2$	61%	189—191°	16,28	16,02

Eine Verbindung dieser Reihe ($n = 2$) konnte ferner wie folgt dargestellt werden:

β-Bromäthyl-vanillin: 15 g Vanillin und 10 g Kaliumkarbonat werden in 200 ml absol. Aceton mit 20 g Äthylenbromid 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, danach langsam mit weiteren 40 g Äthylenbromid versetzt und erneut 18 Stdn. erhitzt. Es wird zur Trockene gedampft und der Rückstand in Wasser und Chloroform aufgenommen. Ungelöst verbleiben 8% Bis-(vanillin)-äthylenglykoläther. Die Chloroformlösung wird mit 1 n KOH und Wasser gewaschen, abdestilliert und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. 55% β-Bromäthylvanillin vom Schmp. 66 bis 67°.

Bis-(vanillin)-äthylenglykoläther (XV): 6,4 g β-Bromäthylvanillin, 5,7 g Vanillin und 5,2 g Kaliumkarbonat werden in 100 ml absol. Aceton 24 Stdn. zum Sieden erhitzt und wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Aus iso-Butanol 55% vom Schmp. 183°.

$C_{18}H_{18}O_6$ (330,32). Ber. CH_3O 18,79. Gef. CH_3O 18,82, 18,86.

Bis-(vanillinoxim)-äthylenglykoläther (XVI): 5,2 g Bis-(vanillin)- äthylenglykoläther werden in 550 ml siedendem iso-Butanol mit einer Lösung von Hydroxylamin (aus 5,1 g Hydroxylamin-chlorhydrat, 6,7 g Natriumkarbonat und 100 ml Wasser) versetzt und 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 80%, Schmp. 214°.

Bis-(4-cyano-2-methoxy-phenoxy)-ω,ω'-äthan (XII, n = 2): 5,2 g vorstehender Verbindung werden mit 15 ml Essigsäureanhydrid 4 Stdn. unter

Rückfluß erhitzt, in Wasser gegossen, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 85%, aus Essigsäure Schmp. 267°.

$C_{18}H_{16}O_4N_2$ (324,32). Ber. C 66,65, H 4,98.
Gef. C 66,35, 66,32, H 5,00, 5,03.

Bis-(4-imidazolino-2-methoxy-phenoxy)-ω,ω'-alkane (XIV, n = 1 bis 6): 1 Mol des entsprechenden Dinitrils (XII) wird mit 2 Molen 2-Aminoäthylammonium-toluolsulfonat unter starkem Rühren auf 205° (Nitrobenzolbad) erhitzt. Die Reaktion ist anfänglich exotherm und es entweicht Ammoniak. Nach dem Abklingen der Ammoniakentwicklung (3 bis 4 Stdn.) wird die erkaltete Schmelze in heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle aufgekocht und heiß filtriert. Das Filtrat wird noch warm in das gleiche Volumen einer 5 n NaOH gegossen und gekühlt. Die Basen werden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Chlorhydrate werden durch Umkristallisieren auf 6%iger Salzsäure mit 2 Mol Kristallwasser erhalten.

n	Formel	Ausbeute	Schmp.	C		H		N	
				ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
	Chlorhydrate:								
1	$C_{21}H_{26}O_4N_4Cl_2 \cdot 2\,H_2O$	2%	254°						
2	$C_{22}H_{28}O_4N_4Cl_2 \cdot 2\,H_2O$	2%	278°					10,9	10,9
3	$C_{23}H_{30}O_4N_4Cl_2 \cdot 2\,H_2O$	11%	247°	51,8	51,7	6,5	6,5		
					51,5		6,6		
4	$C_{24}H_{32}O_4N_4Cl_2 \cdot 2\,H_2O$	22%	260°	52,6	52,0	6,6	6,8		
					52,0		6,8		
5	$C_{25}H_{34}O_4N_4Cl_2 \cdot 2\,H_2O$	35%	188°						
6	$C_{26}H_{36}O_4N_4Cl_2 \cdot 2\,H_2O$	40%	264°	54,3	54,4	7,0	7,1		
					54,5		7,1		
	Pikrate:								
1	$C_{33}H_{30}O_{18}N_{10}$		241°	46,4	46,1	3,5	3,7	16,4	16,1
2	$C_{34}H_{32}O_{18}N_{10} \cdot 1\,H_2O$		206°	46,1	46,2	3,9	3,9	15,8	15,7
					46,4		4,0		15,6
3	$C_{35}H_{34}O_{18}N_{10}$		158°						
4	$C_{36}H_{36}O_{18}N_{10}$		204°						
5	$C_{37}H_{38}O_{18}N_{10} \cdot 1\,H_2O$		203°	47,8	48,3	4,3	4,5		
					48,4		4,5		
6	$C_{38}H_{40}O_{18}N_{10}$		210°	49,4	49,5	4,3	4,2	15,1	15,0
					49,3		4,5		15,1

Der Österr. Stickstoffwerke A. G., Linz, danken wir für die Unterstützung, die sie dieser Arbeit angedeihen ließ.

Über basische Äther des Vanillins und seiner Derivate

XI. Mitteilung: Zur Chemie des Vanillins und seiner Derivate

Von

K. Kratzl und **E. Meisert**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 25. Juni 1957)

Es wird die Synthese basischer Äther des Vanillins, der Vanillinsäure und ihrer Derivate sowie des Acetovanillons und Isoeugenols beschrieben.

Als basische Gruppe wurde die Diäthylaminoäthyl-, die Piperidyläthyl- und die Imidazolinogruppe eingeführt.

Basische Äther haben vor allem histamin- und manchmal auch lokalanästhetische Wirkung[1]. Ausgehend von den technischen Produkten der alkalischen Ligninsulfosäure bzw. Ligninoxydation, wie Vanillin, Vanillinsäure und Acetovanillon, wurde eine Reihe solcher Verbindungen hergestellt und pharmakologisch untersucht[2].

Als basische Komponente wurden in die Verbindungen die Diäthylaminoäthylgruppe (I, III, V, VI, VIII, X)[3], die Piperidyläthylgruppe (II, IV) und die Imidazolylgruppe (VII, IX) eingeführt. Auch einige Kombinationen verschiedener dieser Substituenten (VII) führten zu neuen Verbindungen mit Antihistaminwirkung.

Für die Synthese der *Diäthylaminoäthyläther* wurden im wesentlichen zwei Methoden verwendet:

---

[1] *D. Bovet, M. Maderni* und *E. Fourneau*, Arch. int. Pharmacodyn. Thérap. **46**, 178 (1933); C. r. soc. biol., Paris **114**, 1980 (1933). — *D. Hartberg*, Lancet **250**, 185 (1946).

[2] Die pharmakologische Untersuchung wurde am pharmakologischen Institut der Universität Wien, Leitung Prof. Dr. *F. v. Brücke*, durchgeführt.

[3] Die Nummern bedeuten die Zahlen in Tabelle 1.

A. $Aryl—O—CH_2—CH_2Br + HN\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$ *(L. Knorr[4]).*

B. $Aryl—OH + ClCH_2CH_2 \cdot N\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$ *(E. Merck[5]).*

Für den Weg A wurde der β-Bromäthylaryläther durch Umsatz der Phenole mit starkem Überschuß des Halogenalkyls dargestellt[6]. Der Weg, das phenolische OH mit Äthylenchlorhydrin umzusetzen und nachher mit $SOCl_2$ zu chlorieren, hat keine Vorteile. Der Umsatz der Halogenverbindungen (A) mit dem Amin kann unter normalem Druck erfolgen, was gegenüber der Arbeitsweise *Knorrs* einen Vorteil bedeutet.

Die Methode B war allgemeiner anwendbar und lieferte bessere Ausbeuten. Das entsprechende Diäthylaminoäthylchlorid wurde aus dem Chlorhydrin mit Diäthylamin und Chlorierung der OH-Gruppe mit Thionylchlorid erhalten. Der Weg über die Reaktion Äthylenoxyd, Amin ist technisch einfacher.

Die Piperidylgruppe wurde auf dem Weg A und B eingeführt. Die Imidazolylgruppe wurde, wie in der X. Mitt. beschrieben, über das Nitril, den Aminoäther und Umsetzung mit Äthylendiamin erhalten. Die Endprodukte werden in nachfolgender Tabelle 1 zusammengefaßt.

Experimenteller Teil

Vanillinderivate

β-(Diäthylaminoäthyl)-vanillin (I): A. 1,95 g Vanillin-β-bromäthyläther[6], 1,78 ml Diäthylamin, 4,0 ml H_2O, 30,0 ml Äthanol, 5 Stdn. 150 bis 160° (Bombenrohr). Mit HCl ansäuern, den Alkohol entfernen, alkalisch machen sowie ausäthern. Eine frakt. Destillation ergibt eine Ausbeute von 0,75 g.

B. 0,01 Mol Vanillin, 0,01 Mol β-Bromdiäthylaminoäther, 0,02 Mol K_2CO_3, 25 ml Aceton, 12 Stdn. Rückfluß. Aufarbeitung wie oben. Ausbeute 68%. Mischschmp. der Pikrate 139°.

β-(Piperidinoäthyl)-vanillin (II): A. 2,6 g Vanillin-β-bromäthyläther, 1,87 g Piperidin, 0,1 g KJ, 3,5 ml Alkohol, 5 Stdn. Rückfluß. Aufarbeitung wie oben.

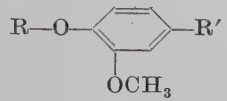
B. Je 0,01 Mol Vanillin, β-Bromäthylpiperidin, 0,02 Mol K_2CO_3 und 25 ml Aceton (12 Stdn. Rückfluß). Aufarbeitung wie oben. 60% Ausbeute. Mischschmp. der Pikrate 160°.

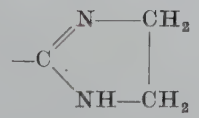
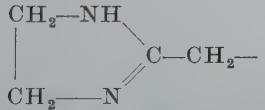
Vanillinsäurederivate

β-Bromäthyläther des Vanillinsäureäthylesters: 11,76 g Vanillinsäureäthylester, 22,6 g Äthylenbromid, 6,0 g K_2CO_3, 60 ml Aceton, 24 Stdn.

[4] *L. Knorr*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3148 (1905).
[5] Fa. E. Merck, D. R. P. 184968 (Chem. Zbl. **1907 II**, 861).
[6] X. Mitt.: *K. Kratzl* und *E. Meisert*, Mh. Chem. **88**, 1058 (1957).

Tabelle 1. Basische Äther



Nr.	R	R′	Sdp.	Pikrat Schmp., Formel	Analysen			
					C ber.	H ber.	C gef.	H gef.
I	$(Et)_2N—(CH_2)_2—$	—CHO	115—125° 10^{-3} Torr	139° $C_{20}H_{24}O_{10}N_4$	50,0	5,0	50,3	5,1
II	$C_5H_{10}N—(CH_2)_2—$	—CHO	160° 10^{-3} Torr	141° $C_{21}H_{24}O_{10}N_4$	51,2	4,9	51,4	4,9
III	$(Et)_2N—(CH_2)_2—$	—COOEt	130° 1—2 Torr	111° $C_{22}H_{28}O_{11}N_4$	50,4	5,5	50,3	5,5
IV	$C_5H_{10}N—(CH_2)_2—$	—COOEt	125° 10^{-3} Torr	135° $C_{23}H_{28}O_{11}N_4$	51,5	5,2	51,5	5,4
V	$(Et)_2N—(CH_2)_2—$	$—COO(CH_2)_2—N(Et)_2$	175° 10^{-2} Torr	150° $C_{32}H_{40}O_{18}N_8$	46,6	4,8	47,3	5,0
VI	$(Et)_2N—(CH_2)_2—$	—CN	130° 10^{-2} Torr	150° $C_{20}H_{23}O_9N_5$	OCH_3 ber. 6,4; OCH_3 gef. 6,6			
VII	$(Et)_2N—(CH_2)_2—$		(Schmp.) 78°	164° $C_{28}H_{31}O_{16}N_9$	44,9	4,2	45,1	4,3
VIII	$(Et)_2N—(CH_2)_2—$	$—CO—CH_3$	145° 10^{-3} Torr	139° $C_{21}H_{26}O_{10}N_4$	51,0	5,3	50,9	5,3
IX		$—CO—CH_3$	HCl-Salz (Schmp.) 78,5°	185° $C_{19}H_{19}O_{10}N_5$	47,7	4,0	47,7	4,1
X	$(Et)_2N—(CH_2)_2—$	$—CH=CH—CH_3$	190° 10 Torr	*Base:* $C_{16}H_{25}O_2N$	OCH_3 ber. 11,8; OCH_3 gef. 11,7			

Rückfluß. Nach Abdestillieren des Acetons in H_2O und $CHCl_3$ aufnehmen. Die $CHCl_3$-Lösung mit 1 n NaOH und H_2O waschen und das $CHCl_3$ abdest. Rückstand aus CH_3OH umkrist. Schmp. 72°. Ausbeute 4,85 g.

β-Diäthylaminoäthyläther des Vanillinsäureäthylesters (III): A. 3,03 g vorstehender Verbindung, 1,68 g Diäthylamin, 30 ml absol. Äthanol, 5 Stdn. auf 150 bis 160° (Bombenrohr). Rohöl als Pikrat gefällt.

B. 9,8 g Vanillinsäureäthylester, 6,8 g β-Chloräthyldiäthylamin, 15,0 g K_2CO_3, 0,7 g KJ, 60 ml Aceton, 18 Stdn. Rückfluß. Mit H_2O, K_2CO_3 in Lösung gebracht. Nach Ansäuern mit HCl, Aceton abdestillieren (Vakuum). Unter Kühlung mit NaOH alkalisch machen, ausäthern und rektifizieren. Ausbeute 12,3 g = 88,7%.

β-Piperidyläthyläther des Vanillinsäureäthylesters (IV): A. 1,0 g β-Bromäthyläther des Vanillinsäureäthylesters (siehe oben), 1,0 g Piperidin und 10 ml Äthanol, 5 Stdn. 160° (Bombenrohr). Aufarbeitung wie A.

B. 5,0 g N-(β-Chloräthyl)-piperidinhydrochlorid, 4,6 g Vanillinsäureäthylester, 7,2 g K_2CO_3, 0,5 g KJ und 40 ml Aceton, 18 Stdn. Rückfluß. Aufarbeitung B, Ausbeute 1,2 g.

β-Diäthylaminoäthylester des Vanillinsäure-diäthylamino-äthyläthers (V): 8,4 g Vanillinsäure, 14,0 g K_2CO_3, 14,0 g β-Chlordiäthylaminoäther, 120 ml Aceton, 0,5 g KJ, 30 Stdn. Rückfluß. Nach Abdestillieren des Acetons in HCl lösen und filtrieren. Mit 2 n NaOH alkalisch machen und ausäthern. Frakt. Dest., Ausbeute 12 g (67%). Diese Verbindung wurde auch durch Umestern des Vanillinsäureäthylester-β-diäthylamino-äthyläthers in schlechten Ausbeuten erhalten. Ebenso aus Vanillinsäureäthylenbromid der β-Bromäthyl-vanillinsäure-β-bromäthylester, der nach Umsetzung mit Diäthylamin dasselbe Produkt in mäßiger Ausbeute ergab.

4-(β-Diäthylaminoäthoxy)-3-methoxybenzonitril (VI): 1. Aus 3-Methoxy-4-(β-bromäthoxy)-benzonitril: 10 g Vanillonitril[6], 21 ml Äthylenbromid, 20 g K_2CO_3 und 60 ml Aceton, 17 Stdn. Rückfluß. Nach Abdest. des Acetons und Äthylenbromids in H_2O suspendiert und filtriert. Rückstand in $CHCl_3$ gelöst, mit 1 n NaOH geschüttelt und mit H_2O gewaschen. Abdestillieren des Lösungsmittels ergibt einen Rückstand vom Schmp. 91°. Aus wäßr. CH_3OH umkrist. Schmp. 93°. Ausbeute 8,5 g (aus der alk. Lösung sind 4,9 g Vanillonitril rückgewinnbar).

2. 6,5 g β-Bromäthyläther des Vanillins mit 3,4 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 2,5 g Na_2CO_3 ergibt das Oxim (Schmp. 114°) (aus H_2O). Ausbeute 6,2 g. Dieses wurde mit 5 ml Essigsäureanhydrid 4 Stdn. erwärmt. In H_2O gegossen und aus H_2O umkrist. Ausbeute 2,3 g, Schmp. 98° roh (rein 93°).

4,95 g obiger Verbindung wurden mit 2,82 g Diäthylamin in 15 ml Äthanol 12 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung A. Ausbeute 2,5 g.

4-(β-Diäthylaminoäthoxy)-3-methoxy-benzimidazolin (VII): Aus dem 4-(β-Diäthylaminoäthoxy)-3-methoxy-benziminoäthyläther-hydrochlorid: 7,5 g vorstehenden Nitrils wurden in 50 ml absol. Äthanol gelöst und bei 0° trockenes HCl-Gas eingeleitet (12 Stdn.). Bei 0° fällt der Iminoäther krist. an. Filtrat im Vak. eindampfen. Ausbeute 10,1 g (91%); Schmp. 90 bis 92°.

10,1 g des Iminoäthylhydrochlorids, 100 ml absol. Äthanol und 4,5 g Äthylendiamin wurden 6 Stdn. am Rückfluß erhitzt, wobei NH_3 entweicht. Nach Abdestillieren des Alkohols stark alkalisch machen und mit Äther extrahieren. Überschüssiges Äthylendiamin im Vak. entfernen, wobei der

Rückstand kristallisiert. In Alkohol aufnehmen (Tierkohle) und den Alkohol im Vak. abdestillieren, ergibt ein gelbes Öl, das krist. Ausbeute 5,8 g (71%), Schmp. 75 bis 80°.

Hydrochlorid: Die obige Base wird in absol. Benzol gelöst und trockenes HCl-Gas eingeleitet. Niederschlag aus Alkohol umkrist., bzw. mit Äther fällen, Schmp. 98 bis 100°. Eventuell umkristallisieren aus Alkohol-Methyläthylketon (1 : 1).

Acetovanillonderivate

Acetovanillon-β-diäthylaminoäthyläther (VIII): 8,3 g Acetovanillon, 8,6 g Diäthylamino-β-chloräthan-hydrochlorid, 0,3 g KJ, 10,4 g K_2CO_3 und 50 ml Aceton (trocken) wurden 20 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Ausbeute 3,2 g gelbes Öl.

3-Methoxy-4-(imidazolinomethyloxy)-acetophenon (IX): Aus 3-Methoxy-4-(cyanomethoxy)-acetophenon: 16,6 g Acetovanillon, 7,6 g Chloracetonitril, 13,82 g K_2CO_3, 0,35 g KJ und 120 ml Aceton (trocken), 24 Stdn. Rückfluß. Aceton abdestillieren und in H_2O, $CHCl_3$ aufnehmen und filtrieren. $CHCl_3$ mit 1 n NaOH ausschütteln und H_2O waschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels resultieren Kristalle (16 g, Schmp. 100°). Aus Methanol-Wasser (1 : 3) umkrist. Schmp. 107°. Ausbeute 11,5 g.

$C_{11}H_{11}O_3N$ (205,2). Ber. OCH_3 15,12. Gef. OCH_3 15,2.

a) *Iminoäther:* 10,0 g vorstehender Verbindung in 6 ml absol. Äthanol und 50 ml absol. $CHCl_3$ lösen und bei 0° trockenes HCl-Gas einleiten. Mehrere Tage im Eisschrank stehen lassen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels Schmp. 104 bis 107° (Zers.). Ausbeute 11,8 g (82%).

b) *Imidazolin:* 11,8 g vorstehender Verbindung in 100 ml absol. Äthanol suspendieren und mit einer Lösung von 2,5 g Äthylendiamin in 50 ml absol. Äthanol langsam versetzen, 10 Stdn. H_2O-Bad, wobei NH_3 entweicht. Nach Abdestillieren des Alkohols Rückstand in H_2O aufnehmen und wie üblich aufarbeiten. Aus Methyläthylketon-Alkohol (1 : 1) umkrist. Schmp. 79,5°.

$C_{13}H_{17}O_3N_2Cl \cdot 2{,}5\ H_2O$ (329,9). Ber. C 47,34, H 6,72.
Gef. C 47,18, 47,09, H 6,98, 7,01.

3-Methoxy-4-(β-diäthylaminoäthoxy)-propenylbenzol (X): 1,2 g Na in 50 ml absol. Äthanol gelöst und mit 8,3 g Isoeugenol versetzt. 0,5 g KJ, 6,8 g β-Chlordiäthylaminoäthan zugesetzt und 15 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Ausbeute 7,6 g.

Der Österreichischen Stickstoffwerke A. G. danken wir für die Bereitstellung der Mittel.

Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole VI

Von

W. Metlesics, E. Schinzel, H. Vilcsek und **F. Wessely**

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 3. Juni 1957)

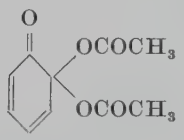
Es wird ein vereinfachtes Verfahren zur Oxydation von Phenolen mit Bleitetraacetat angegeben, sowie die Isolierung von 2,5-Dimethyl-o-chinolacetat, 2-Methyl-5-phenyl-o-chinolacetat, 3,4,5-Triphenyl-p-chinolacetat, ferner die Bildung von Diacetaten des 2-Hydroxy-o-chinols und 5-Methyl-2-hydroxy-o-chinols durch Bleitetraacetat-Oxydation der entsprechenden Phenole beschrieben. Unter den Produkten der Oxydation des o-Kresols wurde das Diacetat des 6-Methyl-2-hydroxy-o-chinols sowie ein Diphenylabkömmling gefunden. Die Theorie der Bildung dieser Stoffe wird durch einen radikalischen Mechanismus formuliert.

In früheren Arbeiten wurde mehrfach[1–4] über die Darstellung von acetylierten o- und p-Chinolen berichtet. Diese Substanzen entstehen bei der Oxydation entsprechend substituierter Phenole mit Bleitetraacetat (PbTA) in Eisessig. Im Durchschnitt lagen die Ausbeuten dieser Reaktion bei 20 bis 30% der Theorie. Aus diesem Grunde waren wir bemüht, das Verfahren sowohl im Hinblick auf die Ausbeuten als auch die Einfachheit der Durchführung zu verbessern. Eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute an o-Chinolacetat gelang aber bisher nur bei der Oxydation des 2,4-Dimethylphenols[5] und des Mesitols[6] durch Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel. Nachfolgend wollen wir ein vereinfachtes Oxydationsverfahren angeben, das insbesondere die Handhabung größerer Substanzmengen erleichtert.

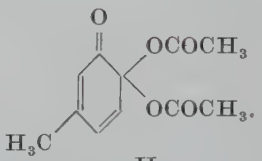
[1] *F. Wessely* und *F. Sinwel*, Mh. Chem. **81**, 1055 (1950).
[2] *F. Wessely, J. Kotlan* und *F. Sinwel*, Mh. Chem. **83**, 902 (1952).
[3] *F. Wessely* und *J. Kotlan*, Mh. Chem. **84**, 291 (1953).
[4] *F. Wessely, J. Kotlan* und *W. Metlesics*, Mh. Chem **85**, 69 (1954).
[5] *F. Wessely* und *W. Metlesics*, Mh. Chem. **85**, 637 (1954).
[6] *F. Wessely* und *E. Schinzel*, Mh. Chem. **84**, 425 (1953).

Bei der bisher beschriebenen Methode[1] waren die großen Mengen an Eisessig, die zur homogenen Lösung des PbTA nötig waren, bei der Aufarbeitung hinderlich. Es zeigte sich, daß man die Eisessigmenge ohne wesentliche Veränderung der Ausbeuteverhältnisse weit heruntersetzen kann. Wir haben das vorgegebene PbTA mit soviel Eisessig versetzt, daß ein eben noch mechanisch rührbarer Brei entstand *(Pastenmethode)*. Auf diesen wurde das in wenig Eisessig gelöste Phenol aufgetropft und für ausreichende Wärmeabfuhr gesorgt. Eine nähere Beschreibung findet sich im exper. Teil.

Nach dieser allgemeinen Methode haben wir auch das Phenol und m-Kresol, die sich nach der alten Methode nicht zu definierten Verbindungen umsetzen ließen[1], oxydiert.



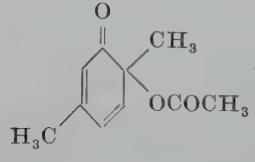
I



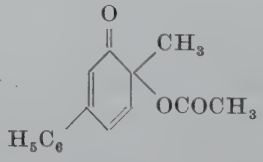
II

Die Ausbeute der so erhaltenen Verbindungen I und II betrug allerdings nur wenige Prozente der Theorie. In einer früheren Arbeit war die Darstellung des Diacetats des 2-Hydroxy-o-chinols (I) durch Oxydation des Brenzkatechinmonoacetats[3] und die Bildung des Diacetats des 5-Methyl-2-hydroxy-o-chinols (II) aus 3-Hydroxy-4-acetoxy-toluol[2] bereits beschrieben und die Konstitution von I und II bewiesen worden. Die Darstellung von II aus m-Kresol ist trotz der schlechten Ausbeute noch immer rationeller als der früher beschriebene Weg. Ebenfalls nach der Pastenmethode wurde das 2,5-Dimethyl-o-chinolacetat III dargestellt und bereits für andere Versuche eingesetzt[7]. Daneben entstand das p-Xylochinon in größeren Mengen.

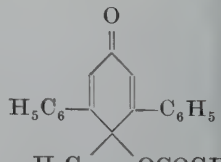
Die Oxydation des 2-Methyl-5-phenylphenols mit PbTA führte zum erwarteten o-Chinolacetat IV; das 3,4,5-Triphenylphenol lieferte die entsprechende p-chinoide Verbindung V.



III



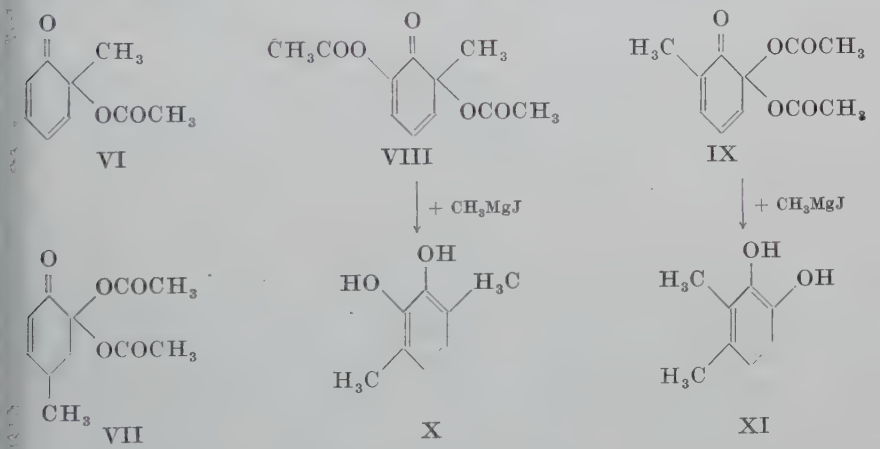
IV



V

[7] *J. Kotlan* und *F. Wessely*, Mh. Chem. 88, 118 (1957).

Eine genauere Untersuchung der Oxydationsprodukte des o-Kresols ergab folgendes Bild: In bis zu 30%iger Ausbeute wird das bekannte 2-Methyl-o-chinolacetat VI neben kleineren Mengen Toluchinon erhalten. Bei der Aufarbeitung größerer Ansätze ließen sich aus der Destillationsfraktion, die hauptsächlich VI enthielt, feine weiße Blättchen mit dem Schmp. 147° und der Bruttoformel $C_{11}H_{12}O_5$ in zirka 2%iger Ausbeute isolieren. Das UV-Spektrum[8] in Cyclohexan (λ_{max}: 314 mμ, log ε: 3,6) sprach für eine o-chinoide Verbindung, die nach der Bruttoformel 2 Acetoxyreste enthält. Damit kamen als möglich Konstitutionsformeln VIII oder IX in Betracht. Das Produkt der katalytischen Hydrierung, das nach der Verseifung Isohomobrenzkatechin lieferte, konnte keine Entscheidung bringen, da dieses sowohl aus VIII als auch aus IX entstanden sein konnte. Eine Entscheidung ließ sich durch Untersuchung der Reaktionsprodukte treffen, die bei der Einwirkung von CH_3MgJ auf die Verbindung $C_{11}H_{12}O_5$ gefunden wurden.

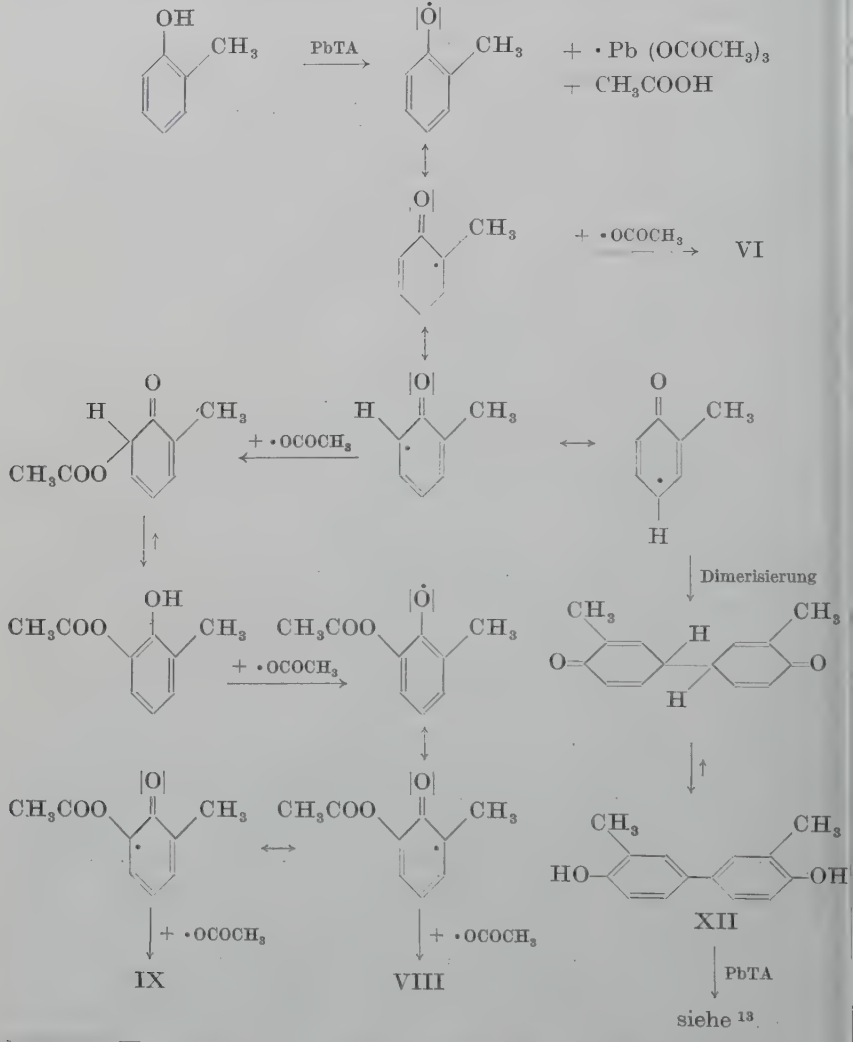


In einer früheren Arbeit[9] wurde die Einwirkung von *Grignard*schen Verbindungen auf das Diacetat des 4-Methyl-2-hydroxy-o-chinols VII untersucht und mit CH_3MgJ das 4,5-Dimethylbrenzkatechin erhalten. In einer Reihe anderer Arbeiten[10] wurden aus o-Chinolacetaten mit dem gleichen Reagens Phenole dargestellt, die ihre Entstehung einer 1,4-Addition des Reagens unter Aromatisierung verdanken. Bei Zutreffen der Formel VIII für die fragliche Verbindung wäre also das 3,6-Dimethylbrenzkatechin X zu erwarten gewesen, während aus IX das 3,4-Dimethylbrenzkatechin XI entstehen müßte. Diese beiden Verbindungen wurden

[8] *J. Derkosch* und *W. Kaltenegger*, Mh. Chem. **88**, 778 (1957).
[9] *F. Wessely* und *J. Kotlan*, Mh. Chem. **84**, 124 (1953).
[10] *O. Polansky*, *E. Schinzel* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **87**, 24 (1956) und frühere.

von *W. Baker* und Mitarbeitern[11] dargestellt. Die papierchromatographische Untersuchung der bei dem angegebenen Versuch erhaltenen Phenole ergab eindeutig die Abwesenheit von X.

Hingegen trat ein Fleck auf, der im R_f-Wert und der Farbe des beim Kuppeln mit diazotierter Sulfanilsäure entstehenden Azofarbstoffes



[11] *Wilson Baker, H. F. Bondy, J. Gumb* und *D. Miles*, J. Chem. Soc. London **1953**, 1615. Für die Überlassung einer Probe von 3,6-Dimethylbrenzkatechin danken wir Herrn Prof. Dr. *W. Baker* (Bristol). Bezüglich XI vgl. auch Anm. 4.

mit XI übereinstimmte. Damit teilen wir der Verbindung $C_{11}H_{12}O_5$ die Konstitution IX zu, was auch durch die tiefgrüne Farbreaktion mit alkohol. Barytlauge[2] sowie eine genauere Untersuchung der UV-Spektren[8] nahegelegt wird.

Ferner fanden wir in den hochsiedenden Fraktionen des PbTA-Oxydationsproduktes aus o-Kresol nach Hydrierung und Acetylierung ein Diacetat der Formel $C_{18}H_{18}O_4$. Dieses erwies sich mit einem durch Acetylieren von 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenyl XII[12] erhaltenen Präparat als identisch[13]. Die Verbindung XII wurde von *G. W. K. Cavill* und Mitarb.[14] bei der mit einem Unterschuß von PbTA durchgeführten Oxydation von o-Kresol in Benzol als einziges identifiziertes Reaktionsprodukt erhalten.

Die Entstehung der besprochenen Produkte ergibt sich zwanglos nach dem von uns[6] und anderen Autoren[14, 15] angenommenen radikalischen Mechanismus der PbTA-Oxydation von Phenolen. Nach diesem Schema wäre die Entstehung weiterer acetylierter Verbindungen sowie durch Radikaldimerisierungen gebildeter Diphenylderivate zu erwarten. Tatsächlich ließen sich auf einem Papierchromatogramm nach Hydrierung und Verseifung der Oxydationsprodukte des o-Kresols eine Vielzahl von Verbindungen verschiedensten R_f-Wertes sichtbar machen.

Experimenteller Teil

A. Allgemeines

„Pastenmethode" zur Oxydation der Phenole mit PbTA: Eisessigfeuchtes PbTA wird mit wenig Eisessig in einem großen Schliffpulverglas zu einer Paste (auf 100 g PbTA zirka 20 ml Eisessig) angerührt. Das Reaktionsgefäß befindet sich in einem Kältebad und wird mit einem Rührer, einem Tropftrichter und einem in die Paste eintauchenden Thermometer versehen. Das in wenig Eisessig gelöste Phenol wird langsam auf die gerührte Paste aufgetropft und die Temp. unter 50° gehalten. Gegen Ende der Reaktion wird mit KJ-Stärke-Papier geprüft, ob der notwendige Überschuß an PbTA noch vorhanden ist. Anschließend wird das Reaktionsprodukt reichlich mit Äther überschichtet, gut geschüttelt und das dabei ausgeschiedene Pb-Salz nochmals mit Äther behandelt. Der Abdampfrückstand der vereinigten Ätherlösungen wird nach Waschen mit wenig Wasser zunächst im Wasserstrahlvak. vom Eisessig befreit und schließlich bei 0,01 Torr destilliert.

Papierchromatographie der Phenole: Die Substanzen wurden mit der oberen Phase eines Gemisches Benzol : Eisessig : Wasser = 4 : 1 : 5 abstei-

---

[12] *A. Gerber*, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 746 (1888).

[13] Welche Konstitution das primäre Oxydationsprodukt besitzt, können wir nicht angeben; ein Diphenochinon oder ein sich von XII ableitendes Chinolacetat kommen in Frage.

[14] *G. W. K. Cavill, E. R. Cole, P. T. Gilham* und *D. J. McHugh*, J. Chem. Soc. London **1954**, 2785.

[15] *J. P. Cordner* und *K. H. Pausacker*, J. Chem. Soc. London **1953**, 102.

gend entwickelt. Nach dem Trocknen besprühten wir das Papier mit einer wäßr.-alkohol. Lösung von diazotierter Sulfanilsäure; danach wurde mit NH_3 geräuchert.

B. Spezielles

Oxydation von Phenol: 556 g PbTA, 53 g Phenol in 50 ml Eisessig gelöst, Temp. 50°, mit 500 ml Äther geschüttelt. Die Pb-Salze wurden abfiltriert, mit Wasser in Lösung gebracht und die wäßr. Phase mit Benzol ausgeschüttelt. Der Benzolauszug wurde mit dem Äther vereinigt und abgedampft. Nach Übergießen des Abdampfrückstandes mit 250 ml Äther kam es zur Ausscheidung einer größeren Menge eines braunen amorphen Produktes. Dieses wurde abfiltriert und die Ätherlösung eingeengt. Nach Anreiben konnten 2,5 g Kristalle erhalten werden, die aus wenig Benzol umkristallisiert und bei 0,01 Torr sublimiert von 125 bis 136° (Braunfärbung ab 120°) u. Zers. schmolzen (I). Ein Mischschmp. mit dem Diacetat des 2-Hydroxy-o-chinols[3] zeigte das gleiche Verhalten.

Oxydation von m-Kresol: 150 g PbTA, 15 g m-Kresol, 30 ml Eisessig, Temp. 60°. Die Reaktionslösung wurde mit 500 ml Äther geschüttelt und von einem festen Rückstand abfiltriert. Da wir aus dieser Ätherlösung keine definierte Substanz isoliert haben, verzichten wir auf die nähere Beschreibung deren Aufarbeitung. Der feste Rückstand wurde mit Äther im Soxhlet extrahiert, die Ätherlösung mit $NaHCO_3$ gewaschen und getrocknet. Durch mehrere Destillationen bei 0,01 Torr konnte aus dem Abdampfrückstand dieser Ätherlösung neben einer leichter flüchtigen Fraktion, die wir verwarfen, ein bei 100 bis 120° im Kugelrohr übergehendes Öl erhalten werden, das beim Anreiben mit Äther teilweise kristallisierte und nach mehrfachem Umlösen aus Äther-Petroläther bei 101 bis 108° schmolz (II). Diese Verbindung erwies sich als identisch (Mischprobe) mit dem Diacetat des 5-Methyl-2-hydroxy-o-chinols[2]. Die Ausbeute betrug 0,5% d. Th.

Oxydation von 2,5-Dimethylphenol: 90 g PbTA, 12 g 2,5-Dimethylphenol in 30 ml Eisessig gelöst, Temp. 30°. Nach zweimaliger Extraktion mit Äther, Waschen dieser Lösung mit Wasser und Abdampfen wird der Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei ging p-Xylochinon mit einem Rohschmp. von 115 bis 124° über. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde ausgeäthert, der Abdampfrückstand dieser Ätherlösung bei 0,01 Torr und einer Badtemp. von 90 bis 120° im Kugelrohr destilliert. Das dabei anfallende gelbe Öl kristallisierte weitgehend beim Stehen im Eis; die erhaltenen Kristalle wurden aus Äther-Petroläther bis zu einem Schmp. von 35 bis 38° umgelöst (III).

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66,65, H 6,71. Gef. C 66,51, H 6,57.

Oxydation des 2-Methyl-5-phenyl-phenols: Die fast homogene Lösung von 5 g PbTA in 150 ml Eisessig ließen wir zu einer lebhaft gerührten Lösung von 1 g 2-Methyl-5-phenyl-phenol in 100 ml Eisessig zufließen. Die Reaktionslösung wurde im Vak. auf 50 ml eingeengt, der Rückstand mit 150 ml Äther versetzt, das ausgeschiedene Pb-Diacetat abfiltriert und die Ätherphase mit Sodalösung gewaschen. Der nach Abdampfen erhaltene kristallisierte Rückstand lieferte nach dem Waschen mit Äther und mehrmaligem Umlösen aus Methanol eine bei einer Badtemp. von 100 bis 115° bei 0,01 Torr sublimierende Substanz mit dem Schmp. 123 bis 124° (IV).

$C_{15}H_{14}O_3$. Ber. C 74,36, H 5,83. Gef. C 74,61, H 5,82.

Bei der Hydrierung in Alkohol mit Pd-Kohle wurde 1 Mol H_2 aufgenommen und das Ausgangsphenol erhalten.

Oxydation von 3,4,5-Triphenylphenol: 3,2 g Triphenylphenol in 300 ml Eisessig in der Hitze gelöst und rasch abgekühlt, versetzten wir in kleinen Portionen mit 12 g PbTA. Nach $2^1/_2$stünd. Stehen wurde der Eisessig im Vak. weitgehend abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, die wäßr. Lösung ausgeäthert und der Ätherextrakt mit $NaHCO_3$ gewaschen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein rotbraunes zähes Öl, das bei zirka 180° und 0,01 Torr destilliert, ein rotes Glas ergab. Dieses kristallisierte beim Behandeln mit Äther und nach mehrmaligem Umlösen der Kristalle aus Methanol lag der Schmp. bei 160 bis 162° (V).

$C_{26}H_{20}O_3$. Ber. C 82,08, H 5,30. Gef. C 82,19, H 5,33.

Bei der katalytischen Hydrierung in Alkohol mit Pd-Kohle wurde 1 Mol H_2 aufgenommen und das Ausgangsphenol erhalten.

Oxydation von o-Kresol: 86 g o-Kresol wurden in 4 l Eisessig mit 3 Äquival. PbTA versetzt, nach $^1/_2$stünd. Stehen 2 l Wasser zugegeben, im Vak. auf $^1/_2$ l eingeengt, mit Äther extrahiert und nach Entsäuern des Äthers mit $NaHCO_3$-Lösung diese ebenfalls extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen ergaben nach Destillation kleiner Portionen bei 0,01 Torr in Kugelrohren folgende Fraktionen:

Vorlauf bis 80°, hauptsächlich Toluchinon; 90 bis 120°, gelbliche Kristalle A; 140 bis 160°, gelbe, zähe Massen B; 180 bis 250°, rotes, hartes Glas C; schwarzer Rückstand (etwa 15% der Gesamtmenge).

Aus der *Fraktion A* konnten mit Äther-Petroläther 35 g Kristalle gewonnen werden. Sie stellten ein Gemisch aus 2-Methyl-o-chinolacetat VI und dem Diacetat IX dar. Nach Lösen der Gesamtmenge in Methanol ließen sich durch vorsichtigen Zusatz von Wasser 3 g Diacetat ausfällen. Nach Abdampfen des Methanols und Extraktion der Wasserphase konnten zirka 30 g fast reinen Chinolacetats VI gewonnen werden. Das Diacetat IX wurde nach Umlösen aus Methanol und Äther-Petroläther in Form weißer Blättchen mit dem Schmp. 145 bis 147° erhalten.

$C_{11}H_{12}O_5$. Ber. C 58,92, H 5,40. Gef. C 58,51, H 5,19.

Eine Probe dieser Substanz wurde in Alkohol mit Pd-Mohr hydriert. Das durch saure Verseifung erhaltene Phenol identifizierten wir sowohl papierchromatographisch als auch durch Mischprobe mit Isohomobrenzkatechin.

Die *Fraktion C* wurde in Alkohol mit Pd-Mohr hydriert, wobei eine einem Molgewicht von 300 entsprechende Wasserstoffaufnahme beobachtet wurde. Das erhaltene Produkt lieferte dann nach Acetylierung 1 g Kristalle, die nach Umlösen aus Methanol einen Schmp. von 133 bis 136° hatten. Der Mischschmp. mit einer durch Acetylieren von 4,4′-Dihydroxy-3,3′-dimethyldiphenyl (XII) gewonnenen Verbindung[16] lag in gleicher Höhe.

Die *Fraktion B* wurde hydriert und dann mit methanol. H_2SO_4 verseift. Nach der üblichen Aufarbeitung konnte durch papierchromatographische Untersuchung neben den erwarteten Phenolen (Toluhydrochinon, Isohomobrenzkatechin mit Phenol XII) die Anwesenheit weiterer 6 Substanzen gezeigt werden.

[16] *F. Fichter* und *F. Ackermann*, Helv. Chim. Acta 2, 583 (1919).

Einwirkung von CH_3MgJ auf IX: 16 ml einer in der üblichen Weise hergestellten 1 mol. Lösung von CH_3MgJ in Äther setzten wir zu einer Lösung von 1,15 g IX in 200 ml Äther und hielten 2 Stdn. im Sieden. Nach Zusatz weiterer 20 ml der *Grignard*-Lösung wurde noch 4 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach Zersetzen mit verd. HCl wurde die Ätherphase mit 1 n NaOH, der eine Spur $Na_2S_2O_4$ zugegeben worden war, geschüttelt, der alkalische Extrakt angesäuert, ausgeäthert, der Äther entsäuert und abgedampft. Destillation des Rückstandes bei 0,01 Torr ergab ein farbloses Öl, das im Papierchromatogramm zwei große Flecken zeigte, die den gleichen R_f-Wert wie Isohomobrenzkatechin und 3,4-Dimethylbrenzkatechin (XI) hatten. Ein Fleck mit dem R_f-Wert des 3,6-Dimethylbrenzkatechins (X) konnte nicht gefunden werden.

Die Analysen wurden von Herrn Priv.-Doz. Dr. *G. Kainz* im Mikroanalytischen Laboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Für die Durchführung der papierchromatographischen Untersuchungen danken wir Herrn stud. chem. *H. Budzikiewicz*.

Untersuchungen über Phenthiazinderivate VIII: Basisch substituierte 10-Acyl-phenthiazin-9-dioxyde

Von

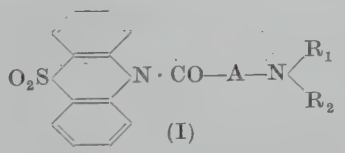
O. Hromatka, E. Preininger und **F. Sauter**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 10. Juli 1957)

Es wurde eine Anzahl von basisch substituierten 10-Acyl-phenthiazin-9-dioxyden durch Umsetzung von 10-Halogenacyl-phenthiazin-9-dioxyden mit aliphatischen und heterocyclischen sekundären Aminen hergestellt. Da in diesen Verbindungen der Substituent in Stellung 10 leicht unter Bildung von Phenthiazin-9-dioxyd hydrolytisch abgespalten wird, wurden besonders schonende Maßnahmen zur Synthese ausgearbeitet.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über basisch substituierte Phenthiazinderivate[1–3], deren vordringliches Ziel immer die Gewinnung einer größeren Zahl strukturell nahe verwandter Verbindungen für den Vergleich ihrer pharmakologischen Eigenschaften war, wurden nun Verbindungen der allgemeinen Formel I hergestellt.



(I)

In dieser Formel I bedeutet A einen einfachen geraden oder verzweigten Alkylenrest, während die Gruppierung $-N\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}$ einen einfachen Dialkylaminorest oder einen N-haltigen Heterocyclus, wie Pyrrolidin,

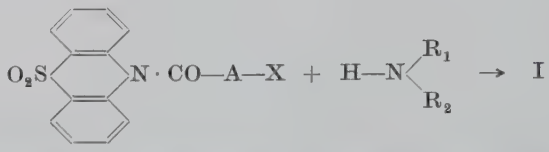
[1] Mittlg. V dieser Reihe: *O. Hromatka* und *F. Sauter*, Mh. Chem. 88, 242 (1957), enthält Literaturverzeichnis der früheren Publikationen.

[2] *O. Hromatka, F. Sauter* und *E. Preininger*, Mh. Chem. 88, 347 (1957).

[3] *O. Hromatka, F. Sauter* und *E. Preininger*, Mh. Chem. 88, 354 (1957).

Piperidin, Morpholin oder Piperazin, symbolisiert. Wie in den früheren Mitteilungen interessierten uns dabei besonders die zuletzt genannten Abkömmlinge des Piperazins.

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte stets nach folgender allgemeiner Reaktionsgleichung:



Die in dieser Reaktion verwendeten Halogenacyl-phenthiazin-9-dioxyde wurden schon in Mittlg. VI dieser Reihe[2] beschrieben.

Zum Unterschied von den in Mittlg. VII dieser Reihe[3] behandelten Verbindungen, die zwischen den beiden N-Atomen eine Alkylenbrücke aufwiesen, zeigen die basisch substituierten 10-Acylphenthiazin-9-dioxyde eine wesentlich größere Tendenz zur hydrolytischen Abspaltung von Phenthiazin-9-dioxyd. Die hydrolytische Spaltung der Verbindungen ist besonders im alkalischen Milieu so groß, daß in vielen Fällen von der bisher üblichen Methode der Gewinnung der freien Basen abgegangen werden mußte. Auch bei der Reinigung der Basen durch Umkristallisation aus Äthanol trat in einigen Fällen Spaltung ein. In solchen Fällen wurden die Basen entweder aus Aceton umkristallisiert oder aus der kalten Acetonlösung durch Wasser gefällt.

Um Richtlinien für die Isolierung der Basen aus den sauren Lösungen ihrer Salze zu gewinnen, wurden folgende Versuche durchgeführt:

Je 10 ml einer 0,0125 mol. Lösung von 10-(Diäthylaminoacetyl)-phenthiazin-9-dioxyd wurden mit je 10 ml Natronlauge bestimmter Konzentration versetzt und die mikrokristallin gefällte Base unter Variation von Einwirkungsdauer und Temperatur dem Einfluß des alkalischen Milieus ausgesetzt. Anschließend wurde mit je 10 ml 2,5 n Salzsäure angesäuert, nach 30 Min. das entstandene Phenthiazindioxyd in einen Glassintertiegel gesaugt, getrocknet und gewogen. Wäßrige

Tabelle 1

Normalität der Lauge	Temperatur	Einwirkungszeit	Phenthiazindioxyd in % der gespaltenen Base
0,05	18°	10 Min.	0
0,10	18°	10 „	0
0,50	18°	10 „	8,6
2,0	18°	10 „	68,1
0,1	18°	45 Stdn.	20,6
0,2	18°	45 „	44,7
0,5	60°	10 Min.	80

Lösungen der I-Hydrochloride sind auch bei niedrigen pH-Werten bei Raumtemperatur über längere Zeiträume haltbar und liefern erst beispielsweise durch 30 Min. Kochen Phenthiazin-9-dioxyd. Folglich gibt die bei den Versuchen entstandene Menge Phenthiazindioxyd einen Anhaltspunkt über die Spaltung der Base im alkalischen Milieu.

Obwohl diese Versuche schon wegen der möglicherweise unterschiedlichen Kristallgröße der Basenfällung keine kinetischen Messungen darstellen, gestatten sie doch Anhaltspunkte, wie man bei der Isolierung der Base ihre Spaltung weitgehend ausschalten kann.

Für die Gewinnung der freien Base aus sauren Extrakten ergeben sich daher folgende Möglichkeiten, die Hydrolyse weitgehend auszuschalten:

a) Neutralisation unter Kühlung und Rühren.

b) Endkonzentration der Lauge nicht über 0,3 n.

c) Stehenlassen zur Kristallabscheidung nicht länger als 15 Min. oder sofortige Extraktion der Base mit Benzol, Chloroform oder Äther.

Experimenteller Teil

Zur Darstellung der in der Folge beschriebenen Verbindungen wurden die nachstehend skizzierten Methoden verwendet. Die experimentellen Daten selbst sind in den anschließenden Tabellen 2 bis 4 enthalten.

Methode 1

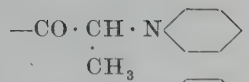
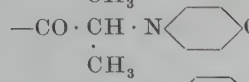
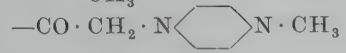
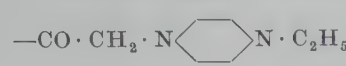
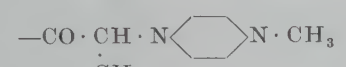
Die Reaktionspartner werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in dem angegebenen wasserfreien Lösungsmittel erhitzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend mit Benzol auf das doppelte Volumen verdünnt und noch heiß filtriert. Die Base wird nun mittels 0,5 n HCl extrahiert, wobei etwa ausfallendes Hydrochlorid durch Zusatz von Wasser und durch Waschen der Benzollösung wieder gelöst wird. Aus dem filtrierten sauren Extrakt wird die Base durch Zusatz von 5%iger NaOH bis zur alkalischen Reaktion gefällt und nach längstens 15 Min. abgesaugt. Zur weiteren Reinigung wird aus Äthanol umkristallisiert und für die Analyse 3 bis 5 Stdn. neben P_2O_5 bei 78° und 10 Torr getrocknet.

Methode 2

Die Arbeitsweise ist bis zur sauren Extraktion die gleiche wie bei Methode 1. Die filtrierte salzsaure Lösung wird in einem geräumigen Scheidetrichter mit zirka dem halben Volumen Benzol überschichtet und durch heftiges Rühren mittels eines eingeschobenen Flügelrührers emulgiert. Unter starkem Rühren wird nun 2 n NaOH bis zur alkalischen Reaktion eingetropft. Nun wird das Rühren eingestellt, die wäßr. Phase abgelassen und nochmals mit etwas Benzol extrahiert. Die vereinten Benzolextrakte werden getrocknet und eingedampft. Statt Benzol kann auch Chloroform (Methode 2a) oder vor allem bei Piperazinderivaten Äther (Methode 2b) verwendet werden. Der farblose bis gelbliche Rückstand wird sofort in wenig warmem Aceton gelöst, filtriert und durch Zusatz von etwa der 5fachen Menge Wasser ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wird noch mehrmals aus Aceton umgefällt

Tabelle 2. Übersicht über die dargestellten Verbindungen der Formel I

Nr.	—CO·A·N·R_1·R_2	Schmp. Base °C	Lsgm.	Schmp. Hydrochlorid °C
I	—CO·CH_2·$N(CH_3)_2$	205—208	Aceton-H_2O	201—203 Zers.
II	—CO·CH_2·$N(C_2H_5)_2$	167—170	abs. Äthanol	211—214 Zers. (mit $1^1/_2$ H_2O) a)
III	—CO·CH_2·N(n $C_3H_7)_2$	206—207	Aceton	183—186
IV	—CO·CH_2·N⟨ ⟩	201—203	Aceton-H_2O	235—237 Zers.
V	—CO·CH_2·N⟨⬡⟩	211—212	,,	
VI	—CO·CH_2·N⟨⬡O⟩	194—195	abs. Äthanol	212 Zers. (mit $^1/_4$ H_2O) b)
VII	—CO·CH_2·CH_2·$N(CH_3)_2$	143—145	Aceton-H_2O	
VIII	—CO·CH_2·CH_2·$N(C_2H_5)_2$	135—137	,,	171—173 (mit $1^1/_2$ H_2O)
IX	—CO·CH_2·CH_2·N⟨ ⟩	165—166	,,	206—207 Zers.
X	—CO·CH_2·CH_2·N⟨⬡⟩	164	,,	218—218,5 Zers.
XI	—CO·CH(CH_3)·$N(CH_3)_2$	175—177	Äthanol	207—209 Zers. (mit $^1/_2$ H_2O)
XII	—CO·CH(CH_3)·$N(C_2H_5)_2$	140—141	Aceton-H_2O	200—203 Zers.

XIII		204—205	abs. Äthanol	
XIV		224—227	Aceton-H_2O	
XV				223—225 Zers. (mit 2 H_2O)
XVI		184—185	abs. Äthanol	
XVII		186—188	„ „	
XVIII		160—163	„ „	c)
XIX		208—209	Aceton	180—182 (mit $2^1/_2$ H_2O)
XX		172—173	abs. Äthanol	197—200 Zers. (mit $^1/_2$ H_2O)

a) Pikrat: Zersp. 218 bis 219° (*Kofler*, korr.), Styphnat: 213 bis 214° (*Kofler*, korr.).
b) Pikrat: Zersp. 226 bis 227° (*Kofler*, korr.).
c) Pikrat: Zersp. 239 bis 243° (*Kofler*, korr.), Styphnat: 230 bis 231° (*Kofler*, korr.).

Tabelle 3. Reaktionsbedingungen

Nr.		Meth.	Phenthiazinkomponente	g	Base	g	K_2CO_3 g	Katalysator g a)	Lösungsmittel b)	ml	Zeit Stdn.	Ausbeute % d. Th.
I	1	1	—CO · CH_2Cl	2,0	$HN(CH_3)_2 \cdot HCl$	2,0	3,0	—	Xylol	50	8	21,6
	2	1	—CO · CH_2Cl	2,0	$HN(CH_3)_2 \cdot HCl$	2,0	4,0	0,5	Toluol	50	3	12,2
	3	1	—CO · CH_2Cl	5,0	$HN(CH_3)_2 \cdot HCl$	5,2	4,5	—	Benzol	60	4	13,6
	4	3	—CO · CH_2Cl	2,0	$HN(CH_3)_2$	1,5	—	—	Dioxan	50	3	9,7
	5	3*	—CO · CH_2Cl	3,0	$HN(CH_3)_2$	2,0	—	—	,,	75	$2^1/_2$	—
	6	3	—CO · CH_2Cl	3,0	$HN(CH_3)_2$	1,5	—	—	,,	50	3	27,7
II	1	1	—CO · CH_2Cl	3,0	$HN(C_2H_5)_2$	1,5	3,0	0,5	Toluol	50	3	62,5
	2	1	—CO · CH_2Cl	10,0	$HN(C_2H_5)_2$	5,0	10,0	—	Benzol	100	4	87,5
III		2	—CO · CH_2Cl	3,0	$HN(n\ C_3H_7)_2$	2,0	3,0	—	,,	50	3	68,8
IV		2	—CO · CH_2Cl	3,0	Pyrrolidin	2,0	3,0	—	,,	50	3	9,0
V		2	—CO · CH_2Cl	3,0	Piperidin	2,5	3,0	—	,,	50	3	31,6
VI		1	—CO · CH_2Cl	5,0	Morpholin	5,6	4,5	—	,,	60	4	54,9
VII	1	1	—CO · $CH_2 \cdot CH_2Cl$	5,0	$HN(CH_3)_2HCl$	5,0	5,3	—	,,	60	4	—
	2	2	—CO · $CH_2 \cdot CH_2Cl$	3,0	$HN(CH_3)_2HCl$	2,5	2,8	—	,,	50	3	22,2
VIII	1	1	—CO · $CH_2 \cdot CH_2Br$	2,0	$HN(C_2H_5)_2$	2,0	2,0	0,5	Toluol	40	4	—
	2	2	—CO · $CH_2 \cdot CH_2Cl$	5,0	$HN(C_2H_5)_2$	3,5	5,4	—	Benzol	60	3	59,2
	3	2	—CO · $CH_2 \cdot CH_2Br$	10,0	$HN(C_2H_5)_2$	6,0	10,0	—	,,	150	$4^1/_2$	53,9 c)
IX		2	—CO · $CH_2 \cdot CH_2Br$	3,6	Pyrrolidin	2,0	1,4	—	,,	50	4	14,6 c)
X	1	1	—CO · $CH_2 \cdot CH_2Cl$	5,0	Piperidin	5,2	5,3	—	,,	60	4	—
	2	2	—CO · $CH_2 \cdot CH_2Br$	3,6	,,	2,5	3,0	—	,,	50	4	41,3
XI		1	—CO · CH · Br CH_3	5,0	$HN(CH_3)_2HCl$	4,5	4,0	—	,,	60	4	77,6

XII	1	1	—CO · CH · Br CH$_3$	2,0	HN(C_2H_5)$_2$	1,0	2,0	—	„	60	3	—
	2	1	—CO · CH · Cl CH$_3$	5,0	HN(C_2H_5)$_2$	4,0	4,0	—	„	60	3	28,9
XIII		1	—CO · CH · Br CH$_3$	2,0	Piperidin	2,0	2,0	—	„	60	3	74,2
XIV		2	—CO · CH · Cl CH$_3$	5,0	Morpholin	5,2	4,0	—	„	60	3	19,0 c)
XV		1 d)	—CO · CH_2Cl	3,0	HN⟨⟩N · CH_3	2,0	—	—	„	20	8	51,2
XVI		1	—CO · CH_2Cl	3,0	HN⟨⟩N · C_2H_5	2,0	3,0	0,5	„	25	13	26,6
XVII		1	—CO · CH_2Cl	2,0	HN⟨⟩N · $CH_2 \cdot C_6H_5$	2,0	2,0	—	„	25	10	41,3
XVIII		2a	—CO · CH_2 · CH_2Cl	3,0	HN⟨⟩N · C_2H_5	2,0	3,0	—	Toluol	50	7	76,8
XIX		2a	—CO · CH · Br CH$_3$	3,6	HN⟨⟩N · CH_3	2,0	3,0	—	Benzol	50	8	16,4 e)
XX		2b	—CO · CH · Cl CH$_3$	3,0	HN⟨⟩N · $CH_2 \cdot C_6H_5$	3,5	3,0	—	„	50	4	9,3

a) Als Katalysator wurde im H_2-Strom reduziertes Kupferpulver verwendet.
b) Sämtliche verwendete Lösungsmittel, außer Dioxan, waren wasserfrei.
c) Ausbeute an zweimal umgefällter Base.
d) Methode 1 erfuhr hier insoferne eine Änderung, als durch die Schwerlöslichkeit des Hydrochlorides dieses aus dem sauren Extrakt fast vollständig ausfiel und aus 96%igem Äthanol umkristallisiert zur Analyse gebracht wurde. Aus dem Filtrat des sauren Extraktes konnte nach Zusatz von KOH nur Phenthiazin-9-dioxyd erhalten werden.
e) Einmal aus Aceton umgefällt.

* Im Autoklaven bei 100°.

Tabelle 4. Analysen

Nr.		Summenformel	C		H		O		N		Cl	
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
I	6	$C_{16}H_{14}O_3N_2S \cdot HCl \cdot 2\ H_2O$	49,67	49,15	4,95	5,23					9,17	8,86
				49,31		5,43						8,94
II	1	$C_{18}H_{20}O_3N_2S$	62,77	62,74	5,85	5,80			8,14	8,09		
				62,75		5,84				8,22		
	2	$C_{18}H_{20}O_3N_2S \cdot HCl \cdot {}^1/_2\ H_2O$	55,45	55,65	5,69	5,51					9,09	8,96
				55,76		5,57						9,11
	2	$C_{18}H_{20}O_3N_2S \cdot HCl \cdot 1{}^1/_2\ H_2O$	53,00	53,19	5,93	6,01	17,65	17,53			8,69	8,58
				53,31		6,05		17,71				8,61
III		$C_{20}H_{24}O_3N_2S$	64,49	64,72	6,50	6,42			7,52	7,50		
				64,82		6,46				7,51		
		$C_{20}H_{24}O_3N_2S \cdot HCl \cdot {}^1/_2\ H_2O$	57,47	57,71	6,27	6,09					8,48	8,37
				57,79		6,22						8,40
V		$C_{19}H_{20}O_3N_2S$	64,02	64,25	5,66	5,44			7,86	7,74		
				64,42		5,56				7,86		
VI		$C_{18}H_{18}O_4N_2S$	60,32	60,50	5,06	5,22	17,86	18,06	7,82	7,84		
				60,58		5,39		18,16		7,86		
		$C_{18}H_{18}O_4N_2S \cdot HCl \cdot {}^1/_4\ H_2O$	54,13	54,19	4,92	5,04					8,79	9,17
				54,20		5,12						
VIII	2	$C_{19}H_{22}O_3N_2S$	63,66	64,00	6,19	5,93			7,82	7,57		
				64,10		6,11				7,72		
	3	$C_{19}H_{22}O_3N_2S \cdot HCl \cdot 1{}^1/_2\ H_2O$	54,08	54,00	6,21	6,17					8,40	8,16
				54,17		6,28						8,23
IX		$C_{19}H_{20}O_3N_2S \cdot HCl$	58,08	57,93	5,39	5,30					9,02	9,03
				57,98		5,33						9,04

X	2	$C_{20}H_{22}O_3N_2S$	64,84	64,91	5,99	5,97			7,56	7,37		
				65,04		5,99				7,56		
	2	$C_{20}H_{22}O_3N_2S \cdot HCl$	59,03	58,79	5,70	5,63					8,71	8,69
				58,91		5,79						8,81
XI		$C_{17}H_{18}O_3N_2S \cdot HCl \cdot {}^1/_2\ H_2O$	54,32	54,21	5,36	5,40					9,43	9,11
				54,36		5,43						9,11
XII	2	$C_{19}H_{22}O_3N_2S$	63,66	63,79	6,19	6,18			7,82	7,71		
				63,83		6,22				7,82		
	2	$C_{19}H_{22}O_3N_2S \cdot HCl$	57,78	57,72	5,87	5,97					8,98	8,70
				57,74		6,02						8,74
XIII		$C_{20}H_{22}O_3N_2S$	64,84	64,64	5,99	5,84	12,96	13,30	7,56	7,46		
				64,77		5,91		13,34		7,50		
XIV		$C_{19}H_{20}O_4N_2S$	61,27	61,32	5,41	5,32			7,52	7,40		
				61,44		5,40				7,56		
XV		$C_{19}H_{21}O_3N_3S \cdot 2\ HCl \cdot 2\ H_2O$	47,50	47,81	5,67	5,57					14,76	14,64
				47,83		5,58						14,67
XVI		$C_{20}H_{23}O_3N_3S$	62,32	62,53	6,02	5,98			10,90	10,72		
				62,56		6,12				10,80		
XVII		$C_{25}H_{25}O_3N_3S$	67,09	67,08	5,63	5,61			9,39	9,18		
				67,09		5,63				9,43		
XVIII		$C_{21}H_{25}O_3N_3S$	63,13	63,32	6,31	6,29			10,52	10,04		
				63,37		6,47				10,17		
XIX		$C_{20}H_{23}O_3N_3S \cdot 2\ HCl \cdot 2{}^1/_2 H_2O$	47,71	47,59	6,01	5,89					14,08	13,84
				47,75		6,06						13,91
XX		$C_{26}H_{27}O_3N_3S$	67,65	67,73	5,90	5,88			9,10	8,97		
				67,90		6,09				9,10		

oder auch aus Aceton umkristallisiert. Aus den Aceton-Mutterlaugen wurde durch Kühlung auf — 40° durch Hydrolyse entstandenes Phenthiazin-9-dioxyd erhalten.

Methode 3

Liegt das sekundäre Amin, wie beispielsweise beim Dimethylamin, in wäßr. Lösung vor, so wird die Phenthiazinkomponente in Dioxan gelöst und mit 400 bis 500% der berechneten Menge des Amins in Form seiner wäßr. Lösung versetzt. Dieses Gemisch wird nun 3 Stdn. am siedenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, wobei in Abständen von $^1/_2$ bis 1 Std. je weitere 100% des Amins zugesetzt werden, um Verluste des leicht flüchtigen Amins auszugleichen. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit einem Überschuß von 0,5 n HCl digeriert, filtriert und aus der sauren Lösung, wie bei Methode 2 beschrieben, die Base gefällt, extrahiert und weiter aufgearbeitet.

Sämtliche Analysen wurden von Herrn *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Universitätsinstitutes ausgeführt.

Der Chem. Fabrik Promonta Ges. m. b. H., Hamburg, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Untersuchungen über Rauwolfia-Alkaloid-Modelle II*

2-Substituierte Indole, Tetrahydrocarbolin- und Hexadehydro-yohimban-Derivate

Von

Thomas Nógrádi**

Aus dem Forschungsinstitut für die pharmazeutische Industrie, Budapest

(Eingegangen am 17. Juni 1957)

Es wird über einige im Titel erwähnte Verbindungen berichtet, von welchen das bekannte 17-Methoxy-18-hydroxy-16,17,18,19,20,15-hexadehydro-yohimban ein Vierzigstel der Reserpinwirkung zeigte. Das entsprechende 18-Trimethoxybenzoyloxy-Derivat zeigt eine schwächere Wirkung.

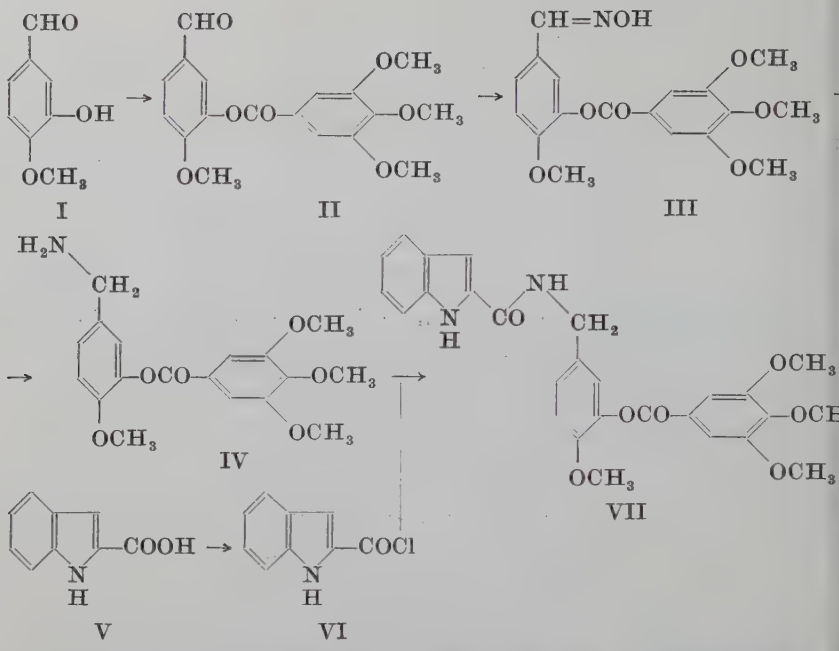
In der I. Mitteilung berichteten wir über einfache Gramin- und Tryptaminderivate, die aber insofern nicht vollberechtigt als Reserpinmodelle zu bezeichnen sind, da sie nicht den E-Ring des Reserpins aufweisen. Darum setzten wir unsere Untersuchungen mit Modellen fort, die diesen in aromatischer Form, allerdings ohne die 16-Carbomethoxygruppe, enthalten. Zuerst synthetisierten wir Verbindungen, die die Ringe C und D nur als eine Kette angedeutet haben.

Ausgehend vom Isovanillin (I), stellten wir dessen Trimethoxybenzoat (II) her, um über das Oxim (III) zu dem Amin (IV) zu kommen. Dieses wurde mit Indol-2-carbonsäure-chlorid (VI) zu dem Amid (VII) umgesetzt. Alle Versuche, dieses zu dem Amin zu reduzieren (auch mit freier Hydroxylgruppe), schlugen aber fehl.

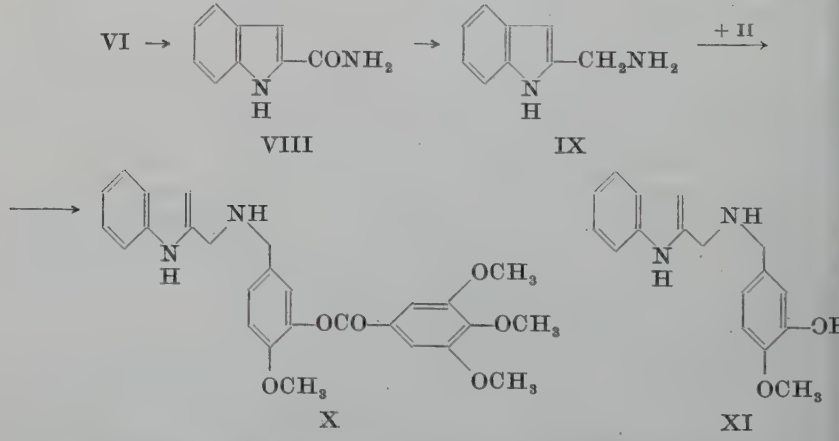
Darum stellten wir das 2-Aminomethyl-indol (IX) her, und kondensierten es reduktiv (ohne die *Schiff*schen Basen zu isolieren) mit Isovanillin (I) zu dem 3′-Hydroxy-4′-methoxy-benzyl-2-aminomethyl-indol (XI) bzw. mit Trimethoxy-benzoyl-isovanillin (II) zu dem [3′-(3″,4″,5″-Trimethoxy-benzoyloxy)-4′-methoxybenzyl]-2-aminomethyl-

* I. Mitt.: Mh. Chem. 88, 768 (1957).

** Derzeitige Anschrift: 4140, Cote St. Catherine Rd. Apt. 6, Montreal, Canada.



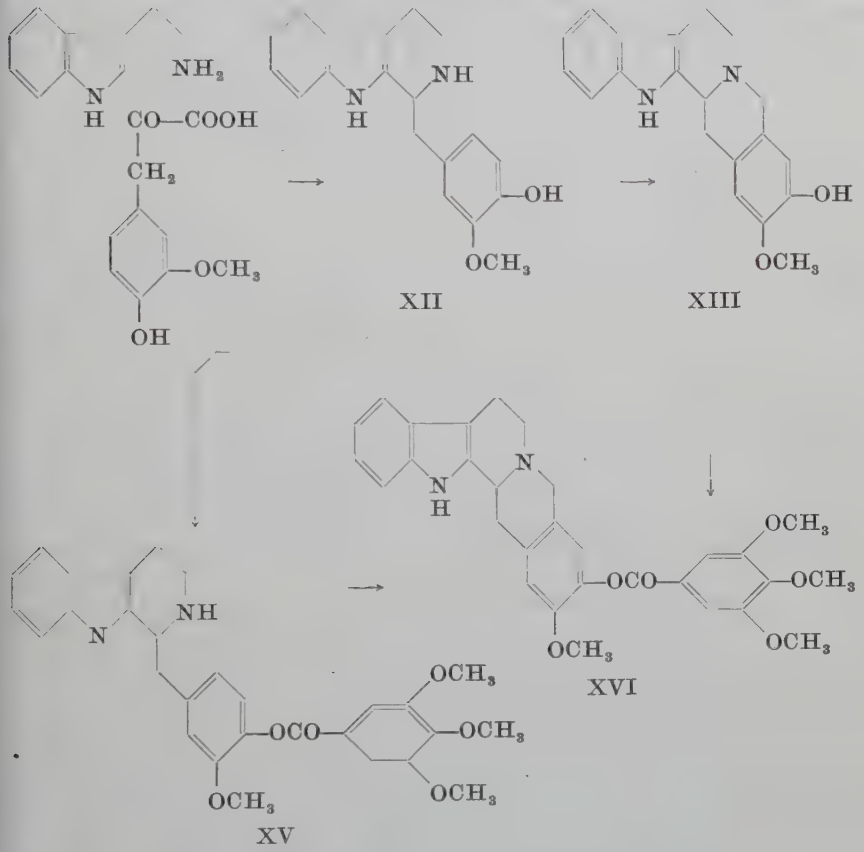
indol (X). Es ist interessant, daß dieselbe reduktive Kondensation mit Tryptamin an Stelle des 2-Aminomethyl-indols nicht stattfindet; man erhält immer nur den betreffenden Isovanillylalkohol neben Tryptamin.



Wir stellten dann nach der Methode von *Hahn* und Mitarb.[1] das bekannte 3-(3′-Methoxy-4′-hydroxybenzyl)-1,2,3,4-tetrahydro-4-carbolin

[1] *G. Hahn, L. Bärwald, O. Schales* und *H. Werner*, Ann. Chem. **520**, 107 (1935).

(XII) aus Tryptamin und 3-Methoxy-4-hydroxy-brenztraubensäure her. Einerseits wurde die Hydroxylgruppe mit Trimethoxybenzoylchlorid zu (XV) verestert, anderseits schlossen wir den Ring D in bekannter



Weise[2] mit Formaldehyd zum Hexadehydroyohimban (XIII) und veresterten dieses zu (XVI). Das Jodmethylat (XIV) wurde ebenfalls hergestellt. Daß sich bei der Veresterung XII bis XV tatsächlich das O-Acylderivat und nicht das N- oder ON-Diacylderivat (das *Logemann* und Mitarb. beschrieben[3]) bildet, konnte so bewiesen werden, daß XV sich (zwar mit schlechter Ausbeute) mit Formaldehyd zu XVI umsetzen läßt, das mit der aus XIII erhaltenen Verbindung völlig identisch war.

Da wir die Verbindung XIII in Händen hatten, stellten wir nach dem Bekanntwerden der Arbeit von *Logemann* und Mitarb.[3] (die nach

[2] *G. Hahn* und *A. Hansel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2192 (1938).

[3] *W. Logemann, L. Almirante, L. Caprio* und *A. Meli*, Chem. Ber. 88, 1952 (1955).

Abschluß unserer diesbezüglichen Untersuchungen erschien) zusätzlich noch das von ihnen als wirksam gefundene Propionat XVII her, um sie in unserer pharmakologischen Versuchsanordnung zu untersuchen. Ihre chemischen Befunde konnten wir bestätigen.

XIII →

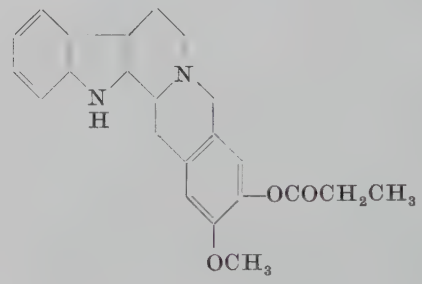


Tabelle 1

Nr.	Verbindung	Narkosepotenzierung, in Reserpinwirkung ausgedrückt	Blutdrucksenkung	Bemerkung
IV.	3′,4′,5′-Trimethoxybenzoyl-isovanillylamin · HCl	—	—	
VII.	Indol-2-carbonsäure-(3′,4′,5′-trimethoxybenzoyl)-isovanillylamid	—	—	
X.	[3′-(3″,4″,5″-Trimethoxybenzoyloxy)-4′-methoxybenzyl]-2-aminomethyl-indol	—	—	
XI.	3′-Hydroxy-4′-methoxybenzyl-2-aminomethyl-indol	—	—	
XII.	3-(3′-Methoxy-4′-hydroxybenzyl)-3,4,5,6-tetrahydro-4-carbolin · HCl	—	—	
XIII.	17-Methoxy-18-hydroxy-16,17,18,19-20,15-hexadehydro-yohimban	$^1/_{40}$	1 mg — 5 mg ++	
XIV.	17-Methoxy-18-hydroxy-16,17,18,19-20,15-hexadehydro-yohimban-jodmethylat	$< {}^1/_{40}$	—	
XV.	3-[3′-Methoxy-4′-(3″,4″,5″-trimethoxybenzoyl-hydroxy)-benzyl]-3,4,5,6-tetrahydro-4-carbolin	—	—	
XVI.	17-Methoxy-18-(3′,4′,5′-trimethoxybenzoyl)-hydroxy-16,17,18,19,20-15-hexadehydro-yohimban	$< {}^1/_{40}$	1 mg — 4 mg +	Adrenolytische Wirkung nach 15′
XVII.	17-Methoxy-18-propionyloxy-16,17,18,19,20,15-hexadehydro-yohimban	—	5 mg —	

Die pharmakologischen Ergebnisse (Dr. *L. Gyermek*) sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Nur das 17-Methoxy-18-hydroxy-hexadehydro-yohimban (XIII) zeigte eine $^1/_{10}$-Reserpinwirkung im Narkosepotenzierungstest und senkte auch den Blutdruck. Unerwarteterweise zeigte das 18-Trimethoxybenzoat (XVI) eine beträchtlich schwächere Wirkung, ebenso wie das Jodmethylat (XIV). Das *Logemann*sche Propionat (XVII) war auch unwirksam, was die Narkosepotenzierung betrifft. Bei dem Blutdruckversuch war sie in der von uns maximal angewandten Dose von 5 mg/kg Katze ebenfalls unwirksam, was aber allerdings nur $^1/_2$ bis $^1/_4$ der Dose von *Logemann* und Mitarb. entspricht.

So ist bei einigen Verbindungen ebenfalls eine dem Reserpin qualitativ ähnliche Wirkung vorhanden — wie auch bei einigen in der I. Mitteil. beschriebenen Verbindungen —, die aber in praktischer Hinsicht noch zu gering ist.

Experimenteller Teil

3′,4′,5′-Trimethoxybenzoyl-isovanillin (II): Zu 4,25 g Isovanillin, in 20 ml absol. Pyridin gelöst, werden 8,0 g (1,2 Mol) Trimethoxybenzoylchlorid in 20 ml absol. Pyridin zugegeben. Die Lösung erwärmt sich stark und Kristallisation beginnt. Über Nacht stehengelassen, in 300 ml Eiswasser gegossen, Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet; 8,9 g (92% d. Th.) farblose Kristalle. Aus Butanol oder Äthylacetat umkristallisiert, Schmp. 165 bis 167°.

$C_{18}H_{18}O_7$ (346,3). Ber. C 62,42, H 5,24. Gef. C 62,28, H 5,30.

3′,4′,5′-Trimethoxybenzoyl-isovanillin-oxim (III): 4,8 g Na-Acetat · 3 H_2O werden in 60 ml Äthanol gelöst, 2,2 g Hydroxylamin · HCl in 3 ml Wasser zugegeben, vom NaCl filtriert und zu dieser Hydroxylaminlösung 7,4 g Trimethoxybenzoyl-isovanillin gegeben. Bei Zimmertemp. löst es sich in 1 Std. zum größten Teil auf, aber vor der vollständigen Lösung erstarrt die Flüssigkeit zu einem Kristallbrei. (In der 14fachen Menge Äthanol findet vollkommene Lösung mit nachheriger Kristallisation statt, die Ausbeuten sind aber geringer.) Über Nacht stehengelassen, abgesaugt, mit Äthanol gewaschen, getrocknet; 6,2 g (80,6% d. Th.) farblose Kristalle. Aus 60 ml Äthanol umkristallisiert, Schmp. 148 bis 149°.

$C_{18}H_{19}O_7N$ (361,3). Ber. C 59,83, H 5,30, N 3,88.
Gef. C 59,60, H 5,35, N 3,73.

3′,4′,5′-Trimethoxybenzoyl-isovanillylamin (IV): 4,1 g Trimethoxybenzoyl-isovanillin-oxim werden in 100 ml Eisessig gelöst und mit 1 g 10%iger Pd-Kohle hydriert. In 30 Min. beträgt der Verbrauch 750 ml H_2 (ber. 680 ml). Vom Katalysator abfiltriert, im Vak. eingedampft, der feste farblose Rückstand in Wasser gelöst, in der Kälte mit Aktivkohle behandelt und mit $NaHCO_3$-Lösung alkalisiert. Die ausgeschiedenen Plättchen werden abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen, getrocknet, Ausbeute 3,95 g (80,6% d. Th.), Schmp. 101 bis 103° (Zers.).

Pikrat: Schmp. 222 bis 226°.

HCl-Salz: Aus absol. Äthanol-absol. Äther, aus Butanol umkristallisiert, Schmp. 234 bis 235°.

$C_{18}H_{21}O_6N \cdot HCl$ (383,8). Ber. N 3,65, CH_3O 32,37.
Gef. N 3,73, CH_3O 32,07.

Indol-2-carbonsäure (V): Aus o-Nitrophenyl-brenztraubensäure[4], nach der Methode von *Conforth* und *Robinson*[5] bereitet, Schmp. 202 bis 203°. Die Reduktion mit $FeSO_4$ gibt viel schlechtere Ausbeuten.

Indol-2-carbonsäure-chlorid (VI): Nach *Kermack, Perkin* und *Robinson*[6] hergestellt. Es ist sofort zu verwenden.

Indol-2-carbonsäure-(3',4',5'-trimethoxybenzoyl)-isovanillylamid (VII): 0,55 g Indol-2-carbonsäure-chlorid (VI) werden in 5 ml absol. Chloroform gelöst und zu einer Lösung von 1,0 g Trimethoxybenzoyl-isovanillylamin (IV) in 10 ml absol. Chloroform und 5 ml absol. Pyridin gegeben. Die Lösung erwärmt sich schwach und wird über Nacht bei Zimmertemp. stehen gelassen. Sie wird mit 5%iger Salzsäure, Wasser, $NaHCO_3$-Lösung und Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und im Vak. eingedampft. Es bleiben 1,7 g eines zähen Öles zurück, das, mit 3 ml Methanol angerieben, in Kristalle zerfällt. Abgesaugt, mit Methanol gewaschen; 0,87 g (61% d. Th.) farblose Kristalle, aus Butanol umgelöst, Schmp. 207 bis 208°.

$C_{27}H_{26}O_7N_2$ (490,5). Ber. N 5,71, CH_3O 25,36.
Gef. N 5,69, CH_3O 26,10.

Indol-2-carbonsäure-amid (VIII): 5,5 g Indol-2-carbonsäure-chlorid werden in 10 ml Dioxan gelöst und langsam in 50 ml eisgekühltes konz. Ammoniak gegossen. Es scheiden sich gelbe Kristalle aus. Nach $1^1/_2$ Stdn. abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet; 4,35 g (87,0% d. Th.) gelbe Kristalle, aus Butanol umkristallisiert, Schmp. 232 bis 234°.

$C_9H_8ON_2$ (160,2). Ber. N 17,49. Gef. N 17,55.

2-Aminomethyl-indol (IX): 3,2 g Indol-2-carbonsäureamid werden in 70 ml absol. Tetrahydrofuran mit 1,8 g 85%igem $LiAlH_4$ 4 Stdn. lang gekocht, mit 2 ml Wasser kalt zerlegt, nach 1 Std. abgesaugt, mit Tetrahydrofuran gewaschen und die Lösung abgedampft. Es bleiben 2,26 g (78% d. Th.) eines Öles zurück, das über Nacht zu einer Kristallmasse erstarrt.

Aus 10 ml Methanol + 30 ml Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert, 1,70 g farblose Nadeln, Schmp. 69 bis 71°.

$C_9H_{10}N_2$ (146,2). Ber. N 19,16. Gef. N 19,00.

Pikrat: Aus Methanol rote Kristalle, die bei 165° gelb, bei 180° goldbraun werden und sich bei 220° unscharf zersetzen.

[3'-(3'',4'',5''-Trimethoxy-benzoyloxy)-4'-methoxybenzyl]-2-aminomethyl-indol (X): 0,85 g 2-Aminomethyl-indol (IX) und 2,27 g Trimethoxy-benzoyl-isovanillin (II) werden in 30 ml Dioxan mit 0,4 g 10%iger Pd-Kohle hydriert. In 1 Std. werden 160 ml H_2 verbraucht (ber. 136 ml). Vom Katalysator abfiltriert, im Vak. abgedampft, bleiben 3,6 g (95,5%) eines zähen rötlichen Öles zurück. Aus 10 ml Methanol umkristallisiert, abgesaugt, mit Methanol

[4] *W. Wislicenus* und *E. Thoma*, Ann. Chem. **436**, 45 (1924).

[5] *R. H. Conforth* und *R. Robinson*, J. Chem. Soc. London **1942**, 680.

[6] *W. O. Kermack, W. H. Perkin* und *R. Robinson*, J. Chem. Soc. London **1921**, 1602.

gewaschen, aus Äthylacetat, Äthanol und Methanol 3mal umkristallisiert, 0,20 g farblose Kristalle, Schmp. 167 bis 169°.

$C_{27}H_{28}O_6N_2$ (476,5). Ber. C 68,05, H 5,92, N 5,88.
Gef. C 68,30, H 6,00, N 5,51.

3'-Hydroxy-4'-methoxy-benzyl-2-aminomethyl-indol (XI): 0,37 g 2-Aminomethyl-indol (IX) und 0,40 g Isovanillin (I) werden in 20 ml Äthanol mit Pd-Kohle hydriert. In 30 Min. werden 70 ml H_2 (ber. 60 ml) verbraucht und es scheiden sich Kristalle aus. Heiß vom Katalysator abfiltriert, im Vak. eingedampft, 0,67 g (95,5% d. Th.) gelbliche Kristalle, aus Äthanol zweimal umkristallisiert, Schmp. 181 bis 183° (Zers.).

$C_{17}H_{18}O_2N_2$ (282,3). Ber. C 72,32, H 6,43, N 9,92.
Gef. C 72,22, H 6,40, N 10,27.

3-(3'-Methoxy-4'-hydroxy-benzyl)-3,4,5,6-tetrahydro-4-carbolin·HCl (XII)[1]*:* 3,3 g Tryptamin · HCl und 4,6 g 3-Methoxy-4-hydroxy-phenyl-brenztraubensäure[1] werden in 160 ml Wasser 15 Stdn. lang gekocht. Über Nacht stehengelassen, von wenig unreinem Material (0,5 g) filtriert, die Lösung in Eis gekühlt und gekratzt; es scheiden sich langsam fast farblose Kristalle ab. Abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, 4,58 g (78,5% d. Th.) farblose Kristalle, Schmp. 244° (Zers.). Aus 1%iger Salzsäure mit Aktivkohle umkristallisiert, Schmp. 248 bis 249° (Zers.).

$C_{19}H_{20}O_2N_2 \cdot HCl$ (344,8). Ber. N 8,12. Gef. N 7,96.

Base: Aus dem HCl-Salz in Wasser mit $NaHCO_3$ gefällt, aus Äthanol umkristallisiert, Schmp. 195 bis 196°.

Pikrat: Aus Äthanol-Wasser oder Methanol orangefarbene Kristalle vom Schmp. 210 bis 211°.

17-Methoxy-18-oxy-16,17,18,19,20,15-hexadehydro-yohimban (XIII)[2]*:* 1,80 g (XII) werden in 90 ml 2%iger Essigsäure heiß gelöst, mit 1,5 ml 40%iger Formaldehydlösung versetzt und bei Zimmertemp. 4 Tage lang stehen gelassen; es scheiden sich Kristalle ab. Noch 5 Stdn. am Dampfbad erhitzt, über Nacht im Eisschrank aufbewahrt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, Ausbeute 1,75 g (94% d. Th.) gelbliche Kristalle, Schmp. 254 bis 256°. Aus 1%iger Salzsäure umkristallisiert, ändert sich der Schmp. nicht.

Base: HCl-Salz in verd. Natronlauge gelöst und mit Essigsäure angesäuert; dicker Kristallbrei. Abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus viel Methanol umkristallisiert, Schmp. 229 bis 231°.

$C_{20}H_{20}O_2N_2$ (320,3). Ber. C 74,97, H 6,29, N 8,74.
Gef. C 74,60, H 6,10, N 8,65.

Pikrat: Aus Äthanol orangegelbe Kristalle, Schmp. 215° (Zers.).

Jodmethylat (XIV): 70 mg Base in 4 ml absol. Aceton gelöst, 0,2 ml CH_3J zugegeben und 15 Min. gekocht. Inzwischen scheiden sich schon grobe Prismen ab. Nach dem Abkühlen abgesaugt, mit absol. Aceton gewaschen, 50 mg gelbliche Kristalle, Schmp. 278° (Zers.).

$C_{21}H_{23}O_2N_2J$ (462,2). Ber. C 55,45, H 5,01. Gef. C 55,11, H 5,13.

3-[3'-Methoxy-4'-(3'',4'',5''-trimethoxy-benzoyloxy)-benzyl]-3,4,5,6-tetrahydro-4-carbolin (XV): 0,69 g XII und 2,15 g Trimethoxybenzoylchlorid

werden in 40 ml absol. Pyridin unter Stickstoff 5 Tage lang stehen gelassen, im Vak. zur Trockene verdampft, in 30 ml Chloroform gelöst, mit Wasser, 2%iger HCl, 2%iger NaOH-Lösung, Wasser, 2%iger Salzsäure und Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet, im Vak. eingedampft, bleiben 0,75 g eines gelben Schaumes zurück.

Dieser wird in 20 ml Benzol gelöst und auf eine Säule von 20 g Al_2O_3 (*Brockmann* II) adsorbiert. Mit 50 ml Benzol eluiert, die gesamte Benzollösung im Vak. eingedampft, 0,5 g hellgelber Schaum, der in 10 ml Methanol gelöst langsam kristallisiert. Abgesaugt, mit Methanol gewaschen, 0,40 g (38,6% d. Th.) farblose Kristalle, Schmp. 190 bis 194°.

$C_{29}H_{30}O_6N_2$ (502,5). Ber. N 5,57, CH_3O 24,70. Gef. N 5,30, CH_3O 24,00.

17-Methoxy-18-(3',4',5'-Trimethoxy-benzoyloxy)-16,17,18,19,20,15-hexadehydro-yohimban (XVI): 1,1 g XIII Base werden in 56 ml 0,5%iger NaOH-Lösung warm gelöst, filtriert und nach Abkühlen 1,6 g Trimethoxybenzoylchlorid in 32 ml Äther zugegeben. Nach 10 Min. langem kräftigem Schütteln scheidet sich eine schmierige Substanz ab. Der Äther wird abgehoben, die wäßr. Phase mit Butanol extrahiert, die Butanollösung mit $NaHCO_3$ und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, im Vak. verdampft und der Rückstand mit Äther verrieben. Abgesaugt, mit Äther gewaschen, 0,85 g (48,0% d. Th.) gelbes Pulver, Schmp. 227 bis 230°. Aus Dioxan-Wasser umgelöst, Schmp. 235 bis 237° (Zers.).

$C_{30}H_{30}O_6N_2$ (514,5). Ber. C 70,02, H 5,88, N 5,44.
Gef. C 70,15, H 5,97, N 5,35.

17-Methoxy-18-propionyloxy-16,17,18,19,20,15-hexadehydro-yohimban (XVII)[3]: 1,3 g XIII Base werden in 30 ml absol. Pyridin mit 1,5 ml Propionsäureanhydrid über Nacht stehen gelassen und in 200 ml Wasser gegossen. Es wird mit Benzol ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, im Vak. verdampft und mit Methanol angerieben. Es kristallisieren 1,30 g (85,5% d. Th.) farblose Kristalle, Schmp. 115 bis 117° (Zers.). Aus Methanol umgelöst, Schmp. 121° (Zers.). Diese Substanz erhält 1 Mol CH_3OH gebunden.

Aus Äthanol-Wasser umkristallisiert, Schmp. 189 bis 190°, ebenso wie die Kristall-Methanol enthaltende Verbindung nach dem Trocknen bei 80°/0,1 mm über $CaCl_2$.

$C_{23}H_{24}O_3N_2$ (376,4). Ber. C 73,38, H 6,43, N 7,44.
Gef. C 73,10, H 6,55, N 7,20.

HCl-Salz: Aus Äthanol, Schmp. 267 bis 269° (Zers.).

Über den Einfluß des Dissoziationsgrades chemischer Substanzen auf ihre papierelektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit

(3. Mitteilung zur Kenntnis der Elektrophorese)

Von

H. Berbalk und **O. Schier**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 4. November 1957)

Wir haben früher[1] über die experimentell festgestellte Abhängigkeit der papierelektrophoretischen Beweglichkeit organischer Säuren und Phenole von ihrem Dissoziationsgrad berichtet. In der Zwischenzeit hat *D. Gross*[2] unsere Ergebnisse bestätigt und weitere Säuren überprüft. Im folgenden wird versucht, eine vorläufige qualitative Deutung dieser Erscheinung zu geben.

Betrachtet man die Papierelektrophorese (PE) als Ionenwanderung unter Stromtransport, so können nur die auf Grund der Dissoziation jeweils vorliegenden Ionen daran teilnehmen. Wegen der raschen Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes kommt es jedoch nicht zur Spaltung in dissoziierten und undissoziierten Anteil, sondern man kann eine kontinuierliche Überlagerung zweier Erscheinungen annehmen:

Erstens erfolgt eine allmähliche Stillegung der abgewanderten Ionen durch Rückbildung eines undissoziierten Anteils (ununterbrochene Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes),

zweitens setzt mit der Abwanderung der Ionen sofort Nachdissoziation der verbliebenen Substanz ein und bedingt damit die Wanderung der *ganzen* Substanz.

Es sei die Konzentration $c = c\,(x, t)$ der Gesamtsubstanz (dissoziierter + undissoziierter Anteil) zur Zeit t in der Entfernung x vom Start betrachtet. Im Zeitintervall Δt wird diese Konzentration durch Ab-

[1] *H. Berbalk* und *O. Schier*, Mh. Chem. **86**, 146 (1955).

[2] *D. Gross*, Nature **178**, 29 (1956).

wanderung der in der Substanz vorhandenen Ionenmenge $\alpha \cdot c\,(x, t)$ verringert. Zur selben Zeit wandern aus der Entfernung Δx die im Punkt $(x - \Delta x)$ vorliegenden $\alpha \cdot c\,(x - \Delta x, t)$ Ionen in den betrachteten Punkt ein. Als Summengleichung erhält man daher:

$$c\,(x, t + \Delta t) = c\,(x, t) - \alpha \cdot c\,(x, t) + \alpha \cdot c\,(x - \Delta x, t).$$

1. Glied: Konzentration im Punkt der Entfernung x vom Start zur Zeit $t + \Delta t$.

2. Glied: Konzentration im Punkt der Entfernung x vom Start zur Zeit t.

3. Glied: Konzentrationsabnahme durch Abwanderung von Ionen.

4. Glied: Konzentrationszunahme durch Einwanderung von Ionen in den Punkt der Entfernung x vom Start im Zeitintervall Δt.

$$c\,(x, t + \Delta t) - c\,(x, t) = -\alpha\,[c\,(x, t) - c\,(x - \Delta x, t)].$$

Bei Division beider Gleichungsseiten durch

$$\Delta x = w \cdot U \cdot \Delta t,$$

Δx = Wegstrecke in cm,

w = Ionenbeweglichkeit in $cm^2/V \cdot sec$,

U = angelegte Spannung in V/cm,

Δt = Zeitintervall in sec,

erhält man:

$$\frac{c(x, t + \Delta t) - c(x, t)}{w \cdot U \cdot \Delta t} = -\alpha \cdot \frac{c(x, t) - c(x - \Delta x, t)}{\Delta x}.$$

Der Übergang vom Differenzen- zum Differentialquotienten führt weiter zu:

$$\left[\frac{\partial c(x, t)}{\partial t}\right]_x = -\alpha\, w \cdot U \cdot \left[\frac{\partial c(x, t)}{\partial x}\right]_t.$$

Die so erhaltene Gleichung ist eine partielle Differentialgleichung mit unendlich vielen Lösungen, die sich im Falle der Papierelektrophorese durch Annahme einer Grenzbedingung auswerten läßt.

Als allgemeine Lösung sei eine Gleichung der Form

$$c = c\,(x - \alpha\, w\, U\, t)$$

angenommen, die, wie Differentiation und Einsetzen der Differentiale in die allgemeine Gleichung zeigt, dieser tatsächlich genügt. Aus dieser allgemeinen Lösung ergebe sich nun eine spezielle Lösung

$$c = f\,(x - \alpha\, w\, U\, t)$$

für den Fall der Papierelektrophorese, welche dann die Bedingung er-

füllen muß, daß zu Beginn ($t = 0$) die Gesamtkonzentration c im Startpunkt ($x = 0$) vereinigt ist:

$$c = f(x - \alpha\, w\, U\, t),$$

$$c_{\substack{t=0 \\ x=0}} = f(0).$$

Von dieser Überlegung für die bekannte Grenze $t = 0$, $x = 0$ kann man auf beliebige t-Werte erweitern:

$$t = \frac{1}{\alpha\, w\, U}$$

ergibt $c = f(x - 1)$, das heißt Gesamtkonzentration im Punkt $x = 1$,

$$t = \frac{2}{\alpha\, w\, U}$$

ergibt $c = f(x - 2)$, das heißt Gesamtkonzentration im Punkt $x = 2$ usw.

Als allgemeine Forderung erhält man daraus, daß zur Zeit t die Konzentration c um den Punkt

$$x = \alpha\, w \cdot U \cdot t$$

in Form einer Funktion f verteilt ist, die der Funktion f für den Punkt $x = 0$ (entsprechend der Art der Substanzauftragung eine *Gauß*sche Glockenkurve) entspricht oder aus ihr hervorgeht.

Die Rechnung wurde unter der Annahme eines konstanten Dissoziationsgrades durchgeführt. Die Berechnung ist auch unter Zugrundelegung variierender Dissoziation in analoger, aber komplizierterer Weise möglich und führt dann zu der Gleichung

$$x = k \cdot \alpha\, w\, U\, t,$$

die sich von der obigen nur durch einen Korrekturfaktor $k < 1$ unterscheidet.

Diese Überlegung ergibt also die nicht unerwartete Formel

$$x = \alpha \cdot w \cdot U \cdot t \cdot k,$$

x = Wanderungsweite der Gesamtsubstanz in cm,

α = Dissoziationsgrad,

w = Ionenbeweglichkeit in $cm^2/V \cdot sec$,

U = angelegte Spannung in V/cm,

t = Zeit in sec,

k = Korrekturfaktor.

Für die auf 1 V/cm und 1 sec bezogene PE-Geschwindigkeit w^* in $cm^2/V \cdot sec$ erhält man daraus

$$w^* = \text{prop. } \alpha \cdot w.$$

Wendet man diese Formel auf unsere experimentellen Ergebnisse[1] an, so erhält man einen Proportionalitätsfaktor von $^1/_2$ bis $^1/_3$, das heißt, der Absolutwert der PE-Geschwindigkeit beträgt weniger als die Hälfte des im freien Medium gemessenen Wertes. Besonders die Papierfeuchtigkeit vermag diesen Wert stark zu beeinflussen.

Die Abhängigkeit der PE-Geschwindigkeit vom Dissoziationsgrad und damit auch von der Konzentration steht nicht im Widerspruch zu der vom Dissoziationsgrad unabhängigen Ionenbeweglichkeit, denn diese ist definitionsgemäß auf Ionen bezogen. Die jeweils vorhandenen Ionen besitzen auch zweifellos eine Geschwindigkeit, die eine Funktion der Ionenbeweglichkeit ist oder ihr genau entspricht. Sie liegen aber nur während eines, dem Dissoziationsgrad entsprechenden Bruchteiles der Meßzeit tatsächlich als Ionen vor. Dadurch wird die PE-Geschwindigkeit der Substanz als Ganzes nicht nur der Ionenbeweglichkeit, sondern auch dem Dissoziationsgrad proportional.

Zu dieser Überlegung gibt es eine einfache Parallele in der Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Auch bei dieser geht der Dissoziationsgrad als Faktor in den Stromtransport ein. Die PE stellt aber im Grunde auch nichts anderes dar als einen Stromtransport durch eine gelöste Substanz, die durch ihre Dissoziation zu einer ganz bestimmten Leitfähigkeit imstande ist in Form der Wanderung ihrer Ionen.

Zimtsäureester der Dihydroxypivalinsäure[1]

Von

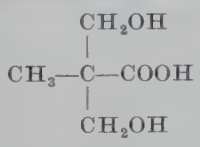
R. Riemschneider, K. Schneider, S. Brennecke, H. D. Otto und **O. Matzer**[2]

Aus der Freien Universität Berlin

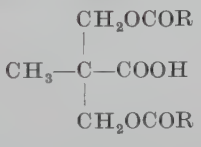
(Eingegangen am 27. Mai 1957)

Es wird über die Herstellung der Dihydroxypivalinsäure (I) und ihrer Cinnamoylester vom Schmp. 111,5° (II) und 85,5° (III) berichtet.

Dihydroxypivalinsäure (I) und ihre Ester (IV) interessieren uns im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Frage, ob sich Spiegelbildisomerie organischer Verbindungen nachweisen läßt, wenn sie durch

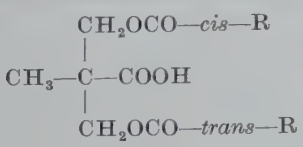


I

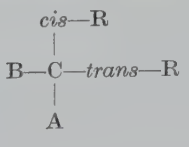


IV

geometrisch isomere Substituenten verursacht wird; wir denken an die Synthese eines asymmetrischen Moleküls mit zwei symmetrischen, aber sterisch verschiedenen Substituenten am Zentralatom, zum Beispiel:



V



VI

VI = allgemeine Formulierung des Falles der sogenannten „*cis-trans*-Asymmetrie“[3].

---

[1] Gleichzeitig Mitt. III der Reihe „Zur Frage der ‚*cis-trans*-Asymmetrie‘ organischer Verbindungen“.

[2] *Anschrift für den Schriftverkehr:* Prof. Dr. *R. Riemschneider*, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

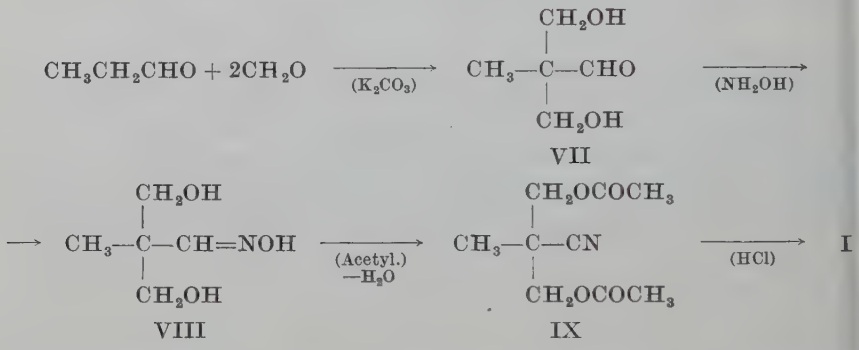
[3] Vgl. auch Chem. Ber. **89**, 156 (1956), Fußnote 2, und Chem. Ber. **89**, 2713 (1956), sowie Vortrag vom 26. Juli 1955 auf dem Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie in Zürich, Referatenband S. 28.

Hierher gehören auch Moleküle, die an Stelle von *cis*-R und *trans*-R andere geometrisch verschiedene, symmetrische Substituenten tragen, wie geeignete endo-exo-Derivate des Dicyclopentadiens, unspaltbare Substitutionsprodukte des Cyclohexans oder anderer cyclischer Systeme und so weiter.

Die Dihydroxypivalinsäure (I) und I-Derivate haben wir nach einer größeren Anzahl von Versuchen (1948 bis 1952) als „Aufhänger" ausgewählt.

Im folgenden wird zunächst a) über die Synthese von I sowie b) über Versuche zur Herstellung von I-Estern berichtet.

Zu a) Die Versuchsbedingungen für die Synthese von I aus 1 Mol Propionaldehyd und 2 Mol Formaldehyd über VII, VIII und IX haben wir soweit festgelegt, daß jetzt die Herstellung größerer I-Mengen keine



Schwierigkeiten mehr bereitet. Ältere Angaben[4] über die Herstellung von I hatten sich sowohl in bezug auf Mengenverhältnisse, Reaktionszeiten und -temperaturen als auch hinsichtlich Ausbeuten als unvollständig erwiesen, so daß genaue Nacharbeitungen unmöglich waren. Die Reaktionsbedingungen für die Zwischenstufen mußten meist neu ermittelt werden. Wir haben, bezogen auf Formaldehyd, auf dem oben angegebenen Wege I vom Schmp. 183° in einer Ausbeute von 35%, das Nitril IX in einer Ausbeute von 52% erhalten.

Zu b) In Hinsicht auf das Ziel der Untersuchungen stellten wir Zimtsäureester von I her. Es zeigte sich, daß durch Zusammenschmelzen von I mit *trans*-Zimtsäurechlorid bei 50 bis 80° ohne Zusätze Esterbildung erreicht werden kann. Die Reaktion setzt bei 50° ein, zu erkennen an der HCl-Entwicklung. Die in 28% Ausbeute erhaltene *trans,trans*-Dicinnamoyl-dihydroxypivalinsäure schmilzt bei 111,5° (II). Versuche der Veresterung von I mit Zimtsäurechlorid in Aceton oder Xylol führten

[4] *H. Koch* und *T. Zerner*, Mh. Chem. **32**, 443 (1901). — *H. Koch* und *A. Mendelewitsch*, ebenda **52**, 235 (1921).

nicht zum Erfolg; erst in Pyridin bildet sich II, allerdings in sehr geringer Ausbeute. Die Umsetzung von I mit Zimtsäure mittels Dicyclohexylcarbodiimid in Äther verlief ebenso negativ wie die Einwirkung von Blei- und Silbersalzen der Zimtsäure auf das I-Dibromid (X).

Das Zusammenschmelzen von I mit frisch hergestelltem *cis*-Zimtsäurechlorid (allo-Zimtsäurechlorid) wurde bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen, um eine Umlagerung der *cis*-Verbindung zu vermeiden. Die Temperatur des Gemisches wurde jeweils erst nach Aufhören der HCl-Entwicklung weiter erhöht. Die Aufarbeitung führte zu II und einer bei 84 bis 85,5° schmelzenden Dicinnamoyl-dihydroxypivalinsäure (III). Der Veresterungsversuch mit *cis*-Zimtsäurechlorid verläuft also sterisch nicht einheitlich.

Sowohl mit II als auch III haben wir Spaltungsversuche angestellt. Mit l-Brucin liefert II ein bei 208 bis 211° schmelzendes Salz, das in Übereinstimmung mit seinem symmetrischen Bau nach Zerlegung keine optische Aktivität zeigte. Aus III wurde mit l-Brucin ein bei 64 bis 70° schmelzendes Salz, mit l-Ephedrin ein bei 135 bis 139° schmelzendes erhalten. Aus beiden resultierte nach Zerlegung ebenfalls kein optisch aktives Reaktionsprodukt.

Um bei der Umsetzung von I bzw. I-Derivaten sterisch einheitliche Produkte zu erhalten, setzen wir diese Untersuchungen mit geeigneten substituierten *cis-trans*-Zimtsäuren fort.

Experimenteller Teil

Dihydroxypivalinsäure (I)

a) *Aldolkondensation und Oximierung*: 240 g wasserfreies Kaliumkarbonat werden in 540 g 33%igem Formalin unter Schütteln gelöst, in einen Dreihalskolben gegeben und unter Rühren und Kühlung im Verlauf von 30 bis 36 Stdn. 250 g frisch destillierter reinster Propionaldehyd vom Sdp. 48,8 bis 52,1° (n_D^{20}: 1,3639; d_{20}: 0,810) hinzugetropft. Die Reaktionstemperatur wird unter 0° gehalten. Nach 24stünd. Stehen bei + 10° wird zu dem Reaktionsgemisch unter Rühren eine Lösung von 240 g Hydroxylaminhydrochlorid in 400 ccm Wasser getropft, wobei CO_2 entweicht. Nach weiteren 24 Stdn. (Zimmertemp.) wird noch so lange Hydroxylamin-hydrochloridlösung hinzugefügt, bis pH 6 gemessen wird. Im Vakuum von 14 Torr wird dann bei 30 bis 40° Wasserbadtemperatur das Wasser abdestilliert und nach Entfernen aller Feuchtigkeit Methanol zugegeben. Das Oxim VIII ist in Alkohol leicht löslich. Das ausgeschiedene KCl wird abgesaugt, mit warmem Methanol nachgewaschen und die alkohol. Lösung erneut im Vakuum eingedampft. Die Methanolbehandlung wird insgesamt 6mal durchgeführt, bis alles KCl entfernt ist. Es hinterbleibt ein gelbes bis orangefarbenes Öl: 330 g Rohoxim VIII, das gegen Überhitzung sehr empfindlich ist. Es wird in Portionen möglichst bald weiterverarbeitet.

b) *Acetylierung und Wasserabspaltung:* Zu 130 g des unter a erhaltenen Rohoxims, die sich in einem mit Intensivkühler versehenen Kolben befinden,

wird unter Schütteln *langsam* in kleinen Anteilen ein Acetylierungsgemisch von 450 g frisch destilliertem Acetanhydrid und 450 g Benzol (über Na getrocknet) gegeben, wobei unter Aufsieden heftige Reaktion eintritt (zuweilen erst nach Zusatz von einem Fünftel des Acetylierungsgemisches beginnend). 30 Min. nach Hinzufügen der Gesamtmenge des Acetylierungsgemisches ist die Hauptreaktion beendet. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird noch 2 Stdn. am Rückfluß in schwachem Sieden gehalten, dann der Überschuß am Acetanhydrid und Benzol im Vak. entfernt und der Rückstand bei 4 mm destilliert. Bei einer Einwaage von 157 g erhielten wir:

Fraktion	Siedeintervall °C	Ausbeute g	Säurezahl	Esterzahl	Berechnungsindex n_D^{20}
1	39—70	10	10,8	525	1,3919
2	71—88	9	2,5	540	1,5447
3	89—112	15	2,0	540	1,4362
4	113—125	89	1,6	651	1,4395
5	126—135	10	2,0	535	1,4462
Rückstand	> 135	21			

Fraktion 4 ist das gewünschte Diacetoxy-pivalinsäurenitril IX; nach Redestillation:

$IX = C_9H_{13}O_4N$ (199,2). Ber. C 54,27, H 6,53, O 32,16, N 7,03.
Gef. C 54,56, H 6,65, O 32,55, N 6,78.

c) *Verseifung*: 100 g des nach b erhaltenen Nitrils IX vom n_D^{20}: 1,4395 werden mit 210 ccm konz. Salzsäure eine Nacht stehengelassen und dann 6 Stdn. auf 50° erwärmt. Nach dem Verdünnen mit 400 ccm Wasser wird 24 Stdn. am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird zur Isolierung von I 400 Stdn. mit Äther im Apparat von *Kutscher-Steudel* extrahiert, wobei insgesamt 58 g I-Rohsäure erhalten wurden, davon: 5 g nach Abkühlen des Reaktionsproduktes, 3 g nach 12stünd. Extraktion, 7 g nach 48 Stdn., 8 g nach 96 Stdn., 8 g nach 162 Stdn. und 27 g nach 370 Stdn. Nach Umkristallisieren aus Wasser schmilzt I bei 183°, Menge 45 g.

$I = C_5H_{10}O_4$ (134,1). Ber. C 44,77, H 7,46, O 47,76.
Gef. C 44,74, H 7,50, O 47,59.

Säurezahl: 404 bis 406 (theor. 418); OH-Zahl: 801 bis 804 (theor. 836).
Die oben erwähnte Dibromverbindung von I, die Dibromtrimethylessigsäure (X), läßt sich aus dem Nitril (IX) durch 20stünd. Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 130° erhalten. X kristallisiert aus Petroläther vom Sdp. 60 bis 80° farblos und schmilzt bei 63°.

trans-trans-Dicinnamoyloxy-pivalinsäure (II)

62 g Dihydroxypivalinsäure (I) und 154 g *trans*-Zimtsäurechlorid werden gut durchgemischt und 24 Stdn. auf 50° gehalten. Das verbliebene Reaktionsgemisch (160 g) wird mit 500 ccm 10%iger Sodalösung im Scheidetrichter geschüttelt und dann von der wäßrigen Schicht getrennt. Die Ölschicht (236 g) wird mit Äther und konz. Salzsäure versetzt. Die abgetrennte Ätherschicht hinterläßt nach Abziehen des Lösungsmittels 150 g Öl. Dieses wird 30mal mit je 50 ccm heißem Ligroin ausgewaschen und heiß vom Öl ab-

dekantiert. Vom erkalteten Ligroin wird abgesaugt: 62 g Rohprodukt vom Schmp. 99°. Umkristallisation aus 100 ccm Ligroin-Äthylacetat (1 : 1) führt zu 52 g II vom Schmp. 111,5°.

II = $C_{23}H_{22}O_6$ (394,4). Ber. C 70,05, H 5,62. Gef. C 70,00, H 5,53.

0,0936 g II verbrauchen 2,37 ccm 0,1 n NaOH. Mol.-Gew. gef.: 395.

II ist schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Essigester, Benzol, Äther und Alkohol sowie Sodalösung.

Versuchte Umsetzung von Dihydroxypivalinsäure (I) und *trans*-Zimtsäure (XI) mit Dicyclohexylcarbodiimid (XII)

Zu einer 15 Min. erhitzten Suspension von 1 g I in 250 ccm absol. Äther werden nach Abkühlen 2,2 g XI in 30 ccm Äther absol. und 3,1 g XII in 30 ccm Äther hinzugefügt. Nach 1 Std. begannen sich federartige Kristalle abzuscheiden: 5 g vom Schmp. 165,5 bis 166°. Die Analyse ergab, daß sich ein Additionsprodukt aus XI und XII gebildet hat, das auch aus den beiden Komponenten erhalten werden konnte, wie ein entsprechender Versuch zeigte.

$C_{22}H_{30}O_2N_2$ (354,1). Ber. C 74,54, H 8,53, N 7,90.
Gef. C 74,48, H 8,78, N 7,78.

Wiederholung der Umsetzung mit Pyridinzusatz führte ebenfalls nur zu dem Additionsprodukt.

cis-Zimtsäurechlorid

a) Eine filtrierte Lösung von 90 g techn. Zimtsäure vom Schmp. 129 bis 133° in 3 l Benzol wird in einem 4-l-Tongefäß, dessen Deckel mit Kühlschlange, Quarztauchlampe und Gaseinleitungsrohr, sämtlich in die Lösung tauchend, versehen ist, bei 20 bis 25° 100 Stdn. ununterbrochen bestrahlt. Während des Versuches wird ein schwacher Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Nach jeweils 6 bis 8 Stdn. muß die Tauchlampe vom angesetzten Harz befreit werden. Die Regulierung der Temperatur erfolgt durch Einstellen des Kühlwasserstromes. Nach Bestrahlung wird filtriert und das Benzol bei 25° unter vermindertem Druck abdestilliert. Der sehr fein zerriebene Rückstand wird mehrfach mit Petroläther vom Sdp. 40 bis 60° ausgekocht (1,2 l), bis die zurückbleibende Säure bei 125 bis 128° schmilzt: 41 g Zimtsäure zurückgewonnen.

Die Petrolätherlösung wird im Vakuum eingedampft, das Gemisch von Zimtsäure und *cis*-Zimtsäure (allo-Zimtsäure) vom Schmp. 49 bis 57° (39 g) in 100 ccm Benzol gelöst und mit 22 g Anilin versetzt. Das nach einiger Zeit ausgefallene Anilinsalz der *cis*-Zimtsäure wird abgesaugt, mit wenig Benzol gewaschen: 38 g vom Schmp. 82 bis 84°.

Zur Gewinnung der freien Säure wird in wenig Wasser suspendiert, mit Äther überschichtet und mit 15 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach HCl-frei. Waschen und Abdestillieren des Äthershinter bleibt ein Rückstand vom Schmp. 55 bis 64°, der beim Animpfen erstarrt und dreimal aus Petroläther umkristallisiert wird: 28 g vom Schmp. 66 bis 68°.

b) Die Lösung von 3 g *cis*-Zimtsäure vom Schmp. 66 bis 68° in 250 ccm Petroläther vom Sdp. 50 bis 60° wird bei — 10° unter ständigem Ab-

[5] *C. Liebermann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2514 (1890).

saugen und Lichtausschluß allmählich zu 4 g PCl_5[5] getropft. Die Geschwindigkeit des Eintropfens wird so reguliert, daß 0° nicht überschritten werden. Nach 4 Stdn. hat sich bis auf geringe Reste alles PCl_5 gelöst. Das nach Abdestillieren des $POCl_3$ und Petroläthers erhaltene Öl wird im Hochvakuum weitgehend von HCl und Feuchtigkeit befreit. Das so hergestellte *cis*-Zimtsäurechlorid ist 1 bis 2 Tage im Eisschrank haltbar. Ausbeute 3 g.

Durch Umsetzung mit Wasser wird jeweils auf Abwesenheit von *trans*-Zimtsäure geprüft.

Dicinnamoyloxy-pivalinsäure vom Schmp. 85,5° (III)

Versuch a) 3 g frisch hergestelltes *cis*-Zimtsäurechlorid und 1 g Dihydroxypivalinsäure (I) werden zunächst auf 38° erhitzt. Nach Aufhören der HCl-Entwicklung wird die Temperatur auf 42° und im Verlauf von 3,5 Stdn. auf 53° erhöht, bis kein HCl mehr entweicht. Nach 1stünd. Reaktion begann das vorher flüssige Gemisch bei 42° zu erstarren, weshalb unter Rühren die Temperatur erhöht wurde. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch mit Wasser behandelt, um nicht umgesetzte I zurückzugewinnen, der Rückstand wird mit Äther und Sodalösung aufgenommen. Durch geeignete Behandlung und Kristallisationen aus Ligroin und Ligroin-Essigester (5 : 1) gelingt es, neben I und Zimtsäure 50 mg weißer, stark doppelbrechender hexagonaler Täfelchen III vom Schmp. 84 bis 85,5° abzutrennen.

III = $C_{23}H_{22}O_6$ (394,4). Ber. C 70,05, H 5,62. Gef. C 69,92, H 5,84.

III besitzt eine geringere Acidität als II. 0,0486 g III verbrauchen 1,25 ccm 0,1 n NaOH; Mol.-Gew. gef.: 389.

Die Löslichkeit von III in Ligroin ist größer als von II.

Versuch b) 2,5 g I und 5,5 g *cis*-Zimtsäurechlorid werden unter Rühren auf 38° erwärmt (Lichtausschluß). Nach 10 Min. setzt erhebliche HCl-Entwicklung ein. Schon nach 90 Min. ist die Hauptreaktion beendet und das Reaktionsprodukt sehr zäh geworden. Bei Temperaturanstieg auf 45° setzt die Gasentwicklung wieder ein und ist nach weiteren 90 Min. beendet. Aufarbeitung ähnlich oben. Es werden 5 g sodalöslicher Anteil erhalten, der aus Ligroin-Essigester (4 : 1) umkristallisiert wird: 3,8 g III-Rohprodukt vom Schmp. 72 bis 78°/87 bis 90°; nach weiteren 6 Kristallisationen daraus 0,6 g III vom Schmp. 84,5 bis 85,5°. Aus den Mutterlaugen der verschiedenen Kristallisationen: 0,2 g II vom Schmp. 111 bis 111,5°, 1 g Zimtsäure vom Schmp. 132 bis 134° und 2,1 g Öl.

Dem *Verband der Chemischen Industrie* in Düsseldorf sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

Thermische Zustandsgleichung für Gasgemische: abgeleitete Größen

(Kurze Mitteilung)

Von

Joseph Himpan*

(Eingegangen am 29. Juli 1957)

Aus einer vom Verfasser angegebenen thermischen Zustandsgleichung für Gasgemische werden Formeln von einigen wichtigen physikalischen Größen abgeleitet. Dadurch können diese Größen quantitativ befriedigend für Gasgemische mittels Rechnung erhalten werden.

Die von uns kürzlich angegebene thermische Zustandsgleichung für Gasgemische lautete[1]:

$$\left\{p + \frac{a}{V(TV - b)}\right\}\{V - c\} = RT. \tag{1}$$

Darin bedeuten p, V, T Druck, Volum und Temperatur, also die einfachen thermischen Zustandsgrößen. a, b, c sind Stoffkonstanten. Wegen deren Bedeutung und eindeutiger Berechnung aus den kritischen Daten der Gasmischung sei auf [1] verwiesen. Wie erinnerlich, vermag Gl. (1) den p-V-T-Zustand von Gasmischungen quantitativ befriedigend wiederzugeben. Dabei kann die betrachtete Gasmischung aus beliebig vielen verschiedenen Gasen zusammengesetzt sein. Vorausgesetzt ist nur, daß ihre einzelnen Komponenten nicht miteinander in chemische Reaktion treten.

Aber mit der Beschreibung des p-V-T-Zustandes von Gasmischungen ist die nützliche Anwendung der Gl. (1) nicht erschöpft. Aus ihr können noch eine Reihe physikalischer, insbesondere thermodynamischer Größen abgeleitet und auf reale Gasmischungen quantitativ angewandt werden. Wir haben damit die Möglichkeit, derartige Größen nicht langwierig messen zu müssen, sondern können diese in einfacher Weise berechnen. Wir haben inzwischen mehrere Ableitungen durchgeführt und bringen im nachfolgenden das Ergebnis unserer Untersuchung.

Wir benützen in den erhaltenen Formeln folgende Abkürzungen:

$$A = TV - b$$
$$B = 2TV - b,$$
$$C = V - c,$$
$$A^* = T\,(V_{p=1}^{\text{ideal}})_T - b,$$
$$C^* = (V_{p=1}^{\text{ideal}})_T - c.$$

* 29—31, Rue Dante, Savigny s/Orge (Seine & Oise), France.

[1] *J. Himpan*, Mh. Chem. **87**, 646 (1956).

Man findet für:

1. Entropie $(S)_{T,V} = (S^{\text{ideal}}_{p=1})_T + \Delta S$; wobei:

$$\Delta S = R \cdot \ln (C/C^*) + \frac{a}{T}\left(\frac{1}{A^*} - \frac{1}{A}\right). \tag{2}$$

2. Enthalpie $(H)_{T,V} = (H)_{V=\infty,T} + \Delta H$; wobei:

$$\Delta H = \frac{R\,T\,c}{C} - \frac{2\,a}{A} + \frac{a}{b}\ln (A/T\,V). \tag{3}$$

3. Molwärme bei konstantem Volumen $(C_v)_{T,V} = (C_v)_{V=\infty,T} + \Delta C_v$; wobei:

$$\Delta C_v = \frac{a\,B}{T A^2}. \tag{4}$$

4. Molwärme bei konstantem Druck $(C_p)_{T,V} = (C_p)_{p=0,T} + \Delta C_p$; wobei:

$$\Delta C_p = R\,\frac{(1 + a\,C/R\,A^2)^2}{(1 - a\,B\,C^2/R\,T\,V^2 A^2)} + \frac{a\,B}{T A^2} - R. \tag{5}$$

5. Differenz der Molwärmen $C_p - C_v$:

$$(C_p - C_v)_{T,V} = R\,\frac{(1 + a\,C/R\,A^2)^2}{(1 - a\,B\,C^2/R\,T\,V^2 A^2)}. \tag{6}$$

6. *Joule-Thomson*-Effekt:

$$\delta = \frac{\dfrac{T\,V^2\,C\,(R\,A^2 + a\,C)}{R\,T\,V^2 A^2 - a\,B\,C^2} - V}{(C_p)_{p=0,T} + \Delta C_p}. \tag{7}$$

[In Gl. (7) ist für ΔC_p die Beziehung (5) einzusetzen.]

7. Schallgeschwindigkeit:

$$v^2 = \frac{V^2}{M}\left\{\frac{T\left(\dfrac{R}{C} + \dfrac{a}{A^2}\right)^2}{(C_v)_{V=\infty,T} + \dfrac{a\,B}{T A^2}} + \frac{R\,T}{C^2} - \frac{a\,B}{V^2 A^2}\right\}. \tag{8}$$

[v = Schallgeschwindigkeit in der Gasmischung. Beim praktischen Rechnen mittels Gl. (8) ist es bequem, in folgenden Dimensionen zu rechnen: p in phys. atm; V in ccm/mol; T in Grad Kelvin; $R = 82{,}0567$ ccm · atm/Grad · mol. Um dann in Gl. (8) die Größe v^2 in der Dimension $(\text{m/sec})^2$ zu erhalten, muß noch die rechte Seite dieser Gleichung mit dem Faktor 101,3 multipliziert werden.]

Wir werden später Anwendungsbeispiele der theoretischen Formeln (2) bis (8) einschließlich Vergleich mit praktischen Meßwerten bringen.

Über einen bemerkenswerten Fall chemischer Induktion

(Kurze Mitteilung)

Von

E. Abel*

(Eingegangen am 19. Oktober 1957)

Chemische Induktion ist im allgemeinen kein sehr häufiger Reaktionentyp. Um so bemerkenswerter dürfte ein Fall chemischer Induktion sein, deren Eingriff die eigenartige Folge hat, daß der Akzeptor zu einer Wirkungsweise induziert wird, der seiner *sonstigen* Wirkungsweise gegenüber den betreffenden Partnern *entgegengesetzt* ist: wo sonst Reduktion statthat, kommt es zu Oxydation.

Gelegentlich einer Übersicht über die Kinetik des positiven Jodions, des Jodkations J^+, stieß ich auf eine vor mehr als 30 Jahren durchgeführte Arbeit über die Kinetik der Oxydation von dreiwertigem Titan durch Jod[1], in welcher die Verfasser, *Don M. Yost* und *Sydney Zabaro*, die Schwierigkeit der analytischen Verfolgung dieser Umsetzung schildernd, berichten[2], daß „hydroxylamine oxidises trivalent titanium, but does not affect iodide in acid solution; but when a mixture of iodide and trivalent titanium is treated with hydroxylamine, both quadrivalent titanium and iodine are formed".

Die Sachlage ist mithin folgende: *Hydroxylamin ist für sich passiv gegen Jodion*[3]; wird jedoch gleichzeitig dreiwertiges Titan durch Hydroxylamin zu vierwertigem Titan oxydiert, so wird Jodion zu Jod *mitoxydiert*. Nach gebräuchlicher Bezeichnung ist Ti^{3+}-Ion Induktor, J^--Ion Aktor, NH_2OH Akzeptor.

Die Sachlage ist um so auffälliger, als Hydroxylamin in Partnerschaft mit Jod-Jodid nicht nur nicht, wie eben bemerkt, im Sinne von $J^- \rightarrow J_2$, sondern in entgegengesetztem Sinne, *reduktiv* in Richtung

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

[1] J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1181 (1926). — Nebenbei sei bemerkt, daß es sich hier wohl in der Tat um Umsetzung mit Jodkation (der Konzentration $K_J \frac{[J_2]}{[J^-]}$) handelt, während die Verfasser ihre experimentellen Ergebnisse in anderer Weise diskutieren.

Bei dieser Gelegenheit seien zwei Druckfehler in einer älteren, gleichfalls von J^+ handelnden Publikation [Mh. Chem. **86**, 534 (1955)] richtiggestellt. Statt γ_2 (S. 535) muß es γ_3 heißen; $\bar{k}_3 [H^+] + \bar{\gamma}_3 = \bar{\varkappa}_3$ (nicht $\varkappa_3$). Auch sei der größeren Deutlichkeit halber nachgetragen: $\varrho_1 = \frac{k_1}{k_2}$; $\varrho_2 = \frac{k_1 k_2'}{k_2 \bar{\varkappa}_3}$.

[2] L. c., S. 1182.

[3] Siehe auch Anm. 5.

$J_2 \rightarrow J^-$ reagiert, und zwar eben auch in saurer Lösung, was in Hinblick auf das oben geschilderte analytische Verhalten betont sei. Diese Reduktion erfolgt nach der wohlbekannten, zu Stickstoffoxydul führenden Umsetzung

$$2\,NH_2OH^{4} + 2\,J_2 \rightarrow N_2O + 4\,J^- + 4\,H^+ + H_2O, \qquad (I)$$

deren Kinetik von *A. Berthoud* und *D. Porret*[5] untersucht wurde, und deren Mechanismus — unter Ergänzung der Kinetik durch einen zusätzlichen Term — vor einiger Zeit von mir entwickelt worden ist[6].

Was nun den Mechanismus dieser Induktion betrifft, so scheint mir die „Chemie des NH_2-Radikals", wie ich diese an Hand des Verhaltens von Hydrazin und Hydroxylamin zu formulieren suchte[7], hierfür den Schlüssel zu bieten. Nach der daselbst dargelegten Auffassung ist *Primärschritt* bei *reduktiver* Funktion von Hydroxylamin

$$NH_2OH \rightarrow NH_2^+ + OH + e,$$

bei *oxydativer* Funktion

$$e + NH_2OH \begin{cases} \nearrow NH_2^- + OH \\ \searrow NH_2 + OH^-. \end{cases}$$

Demzufolge gestaltet sich der in Rede stehende

Mechanismus der Induktion

in Gegenwart von Jodion in nachstehender Weise:

$$^{8}\ NH_2OH + Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + \begin{cases} NH_2^- + OH \\ NH_2 + OH^- \end{cases}$$

gefolgt

einerseits von:

[4] Vorliegen von Hydroxylammoniumion in saurer Lösung von Hydroxylamin sei bei dieser Erörterung, die lediglich der Bloßlegung der sich verzweigenden Reaktionslinien gilt, der größeren Übersichtlichkeit halber nicht berücksichtigt; das gleiche gilt im folgenden für den Partner NH_3.

[5] Helv. Chim. Acta **17**, 32 (1934). Stöchiometrie von (I) ist nur unter gewissen Aciditätsverhältnissen exakt gewährleistet [*G. S. Deshmukh* und *Krishma Kumari*, Z. anorg. Chem. **273**, 272 (1953)]. — Ob gelegentliche Nebenreaktionen nicht auf Umsetzungen zurückzuführen sind, die bei der hier behandelten Induktion in erhöhtem Ausmaße in Erscheinung treten, bleibe dahingestellt.

[6] Mh. Chem. **85**, 441 (1954).

[7] Mh. Chem. **84**, 527 (1953).

[8] Von Hydrolyse des vierwertigen Titans sei abgesehen; siehe **Anm. 4.**

$$\mathrm{Ti^{3+}} + \begin{cases} \mathrm{OH} \rightarrow \mathrm{Ti^{4+}} + \mathrm{OH^-} \\ \mathrm{NH_2} \rightarrow \mathrm{Ti^{4+}} + \mathrm{NH_2^-} \end{cases}$$
$$\mathrm{NH_2^-} + \mathrm{H^+} \rightarrow \mathrm{NH_3}$$
$$\mathrm{OH^-} + \mathrm{H^+} \rightarrow \mathrm{H_2O}$$

$$\mathrm{NH_2OH} + 2\,\mathrm{Ti^{3+}} + 2\,\mathrm{H^+} \rightarrow 2\,\mathrm{Ti^{4+}} + \mathrm{NH_3} + \mathrm{H_2O} \qquad \text{(IIa)},$$

andererseits von:

$$\mathrm{J^-} + \begin{cases} \mathrm{OH} \rightarrow \frac{\mathrm{J_2}}{2} + \mathrm{OH^-} \\ \mathrm{NH_2} \rightarrow \frac{\mathrm{J_2}}{2} + \mathrm{NH_2^-} \end{cases}$$
$$\mathrm{NH_2^-} + \mathrm{H^+} \rightarrow \mathrm{NH_3}$$
$$\mathrm{OH^-} + \mathrm{H^+} \rightarrow \mathrm{H_2O}$$

$$\mathrm{NH_2OH} + \mathrm{Ti^{3+}} + \mathrm{J^-} + 2\,\mathrm{H^+} \rightarrow \mathrm{Ti^{4+}} + \frac{\mathrm{J_2}}{2} + \mathrm{NH_3} + \mathrm{H_2O}, \text{ (IIb)},$$

das heißt, neben (IIa) verläuft *Umsetzung zwischen Hydroxylamin und Jodion*:

$$\mathrm{NH_2OH} + 2\,\mathrm{J^-} + 2\,\mathrm{H^+} \rightarrow \mathrm{J_2} + \mathrm{NH_3} + \mathrm{H_2O}, \qquad \text{(III)}$$

denn $$2\,(\mathrm{IIb}) \rightarrow (\mathrm{IIa}) + (\mathrm{III}).$$

Die dem Hydroxylamin entstammenden Radikale NH_2 und OH sind es demnach, die bei gleichzeitiger Gegenwart von Jodion sich zwischen diesem und dreiwertigem Titanion *teilen*; diese Aufteilung ist es, die sich als Induktion kundgibt; dank der von der $NH_2OH + Ti^{3+}$-Reaktion gebildeten Elektron-Akzeptoren kommt es zur $NH_2OH + J^-$-Reaktion.

Das gesamte Reaktionsbild ist recht kompliziert, denn die teilweise Identität der Partner in (I) und (III) führt zu gleichzeitigem Verlauf auch der letzteren Reaktion: soweit ebensoviel Jod nach (I) reduziert als Jodion nach (III) oxydiert wird, liegt bruttogemäß Zerfall von Hydroxylamin in Stickstoffoxydul und Ammoniak vor:

$$4\,\mathrm{NH_2OH} \rightarrow \mathrm{N_2O} + 2\,\mathrm{NH_3} + 3\,\mathrm{H_2O}, \qquad \text{(IV)}$$

mit J_2 bzw. J^- als „Katalysator".

Man erkennt aus obigen Darlegungen, wie Induktion durch seitens einer Fremdreaktion erfolgenden Darbietung von Zwischenstoffen (Radikalen) zustande kommt, die ansonsten nicht (oder kaum) zur Verfügung stehen.

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung XIII[1]

Beziehungen der Diazotierung zur allgemeinen Säure-Basen-Katalyse

(Kurze Mitteilung)

Von

H. Schmid und Ch. Essler

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 23. Oktober 1957)

H. Schmid und *E. Hallaba*[1 X] fanden für die Diazotierung des Anilins und der Chloraniline in salzsaurer Lösung (0,2 und 0,4 n Salzsäure) das Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d(RN_2^+)}{dt} = k\,[RNH_2]\,[NOCl]$$

und die lineare Beziehung des Logarithmus des Geschwindigkeitskoeffizienten k zum Logarithmus der Basenkonstante

$$K_B = \frac{[RNH_3^+]\,[OH^-]}{[RNH_2]}.$$

Für 25° C ergab sich

$$\log k = 11{,}089 + 0{,}178\,K_B.$$

Wir haben nun die gleiche Beziehung für die Diazotierung der Toluidine[2] gefunden.

Nachfolgende Tabelle 1 zeigt eine Gegenüberstellung der bisher bei 25° C gefundenen zu den nach obiger Formel berechneten Werten von k.

H. Schmid und *E. Hallaba*[1 X] haben bereits unter anderem hervorgehoben, daß obige Beziehung analog der der allgemeinen Säure-Basen-

[1] I. *H. Schmid* und *G. Muhr*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 421 (1937); II. *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937); III. *H. Schmid*, Atti X Congr. int. Chim. Roma **2**, 484 (1938); IV. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **83**, 346 (1952); V. und VI. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Mh. Chem. **84**, 829, 842 (1953); VII. *H. Schmid*, Mh. Chem. **85**, 424 (1954); Zusammenfassender Bericht: *H. Schmid*, Chem.-Ztg. **78**, 565, 683 (1954); VIII. *H. Schmid*, Mh. Chem. **86**, 668 (1955); IX. *H. Schmid* und *A. F. Sami*, Mh. Chem. **86**, 904 (1955); X. *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. **87**, 560 (1956); XI. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **88**, 411 (1957); *H. Schmid*, Mh. Chem. **88**, 161, 344 (1957); XII. *H. Schmid* und *M. G. Fouad*, Mh. Chem. **88**, 631 (1957); *H. Schmid*, Österr. Patent 191399, Kl. 12 e_2, 6. 1957; *H. Schmid*, Chem.-Ztg. **81**, 603 (1957).

[2] Eine ausführliche Mitteilung über die Kinetik der Diazotierung der Toluidine bei verschiedenen Temperaturen erfolgt später.

Tabelle 1

25° C	$K_B \cdot 10^{12}$	$k \cdot 10^{-8}$ gefunden	$k \cdot 10^{-8}$ berechnet
o-Chloranilin	4,3[3]	11,6	11,6
m-Chloranilin	28,8	16,3	16,3
p-Chloranilin	84,5	18,9	19,7
Anilin	397	26,0	26,0
o-Toluidin.....	247	24,4	23,9
m-Toluidin	492	27,0	27,0
p-Toluidin	1180	30,0	31,6

Katalyse von *Brönsted*[4] ist. Die zeitbestimmende Reaktion ist bei der Diazotierung der Übergang der NO^+-Gruppe des Dipols des Nitrosierungsmittels (hier des Nitrosylchlorids)[1 VIII] zum Stickstoff des aromatischen Amins

$$RNH_2 + NOCl = RNH_2NO^+ + Cl^-, \qquad (1)$$

bei der allgemeinen Säurekatalyse der Übergang des Protons des Dipols der nicht ionisierten Säure zur nucleophilen Reaktionsstelle des als Base wirkenden Reaktanten

$$B + HA = BH^+ + A^-. \qquad (2)$$

Wie der eine von uns (*H. Schmid*) zeigte[1 VIII], kommt Reaktion (1) dadurch zustande, daß bei Annäherung der NO^+-Gruppe des Dipols des Nitrosierungsmittels an den Aminostickstoff der sehr leicht polarisierbaren Anilinmolekel eine hohe Elektronendichte am Anilinstickstoff erzeugt wird, so daß Anlagerung des positiven Nitrosylions an den durch Polarisierung negativen Aminostickstoff erfolgt. Das kinetische Verhalten der Diazotierung der Chloraniline wird ebenso wie deren Basenstärke durch die elektronenanziehende Wirkung des Chloratoms völlig erklärt[5]. Das kinetische Verhalten der Toluidine wird hingegen durch zwei gegenläufige Effekte verständlich: durch die elektronenabstoßende Wirkung der Methylgruppe und durch die sterische Hinderung[6]. Die Methylgruppe in der m- und p-Stellung zur Aminogruppe begünstigt durch ihre Elektronenabstoßung die Polarisierung des Aminostickstoffs durch das Nitrosierungsmittel, die Geschwindigkeitskoeffizienten des m- und p-Toluidins sind daher größer als die des Anilins. Die Methylgruppe

[3] Siehe *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. **87**, 568 (1956) und *N. F. Hall* und *M. R. Sprinkle*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 3469 (1932).

[4] Siehe *H. Schmid*, Handbuch der Katalyse, herausgegeben von *G. M. Schwab*, Schriftl. *R. Criegee*, Bd. VII, S. 8ff. Wien: Springer-Verlag. 1943.

[5] *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. **87**, 571 (1956).

[6] Siehe *A. E. Remick*, Electronic interpretations of organic chemistry, S. 318. New York: John Wiley and sons. 1949.

in o-Stellung zur Aminogruppe zeigt den in der organischen Chemie auf sterische Einflüsse zurückgeführten Orthoeffekt[6]. Auch im m-Toluidin zeigt sich noch der sterische Einfluß, da der Geschwindigkeitskoeffizient des m-Toluidins kleiner als der des p-Toluidins ist. Die beiden Effekte — elektronenabstoßende Wirkung der Methylgruppe und sterische Hinderung — spiegeln sich auch in der Basenstärke der Toluidine wieder.

Wir behalten uns vor, von dem Gesichtspunkte vorliegender Theorie aus die allgemeine Basenkatalyse durch Amine zu studieren.

Zur Darstellung der 1,2-Isopropyliden-6-jodglucose

(Kurze Mitteilung)

Von

O. Szabolcs und V. Prey

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 18. November 1957)

Die Einführung von Halogen an Stelle der primären OH-Gruppe in ein Zuckermolekül hat sowohl präparative als auch analytische Bedeutung[1] in der Kohlehydratchemie.

Die Darstellung aus den entsprechenden Tosylaten erfolgt durch Umsetzung mit z. B. Kaliumfluorid in Methanol[2] oder Natriumjodid in Aceton[1] im Einschlußrohr. Dabei ist zu beobachten, daß die Tosylate mancher Zucker eine beträchtliche Reaktionsträgheit[3] zeigen und die entsprechenden Jodverbindungen der Glucose bis jetzt überhaupt noch nicht dargestellt werden konnten.

Es gelang wohl[1, 4, 5, 6], verschieden substituierte 6-Jodglucosen zu gewinnen, es war aber nicht möglich, die 1,2-Isopropyliden-6-jodglucose[4] oder die Diisopropyliden-6-jodglucose[1] aus den entsprechenden Isopropyliden-6-tosylglucosen darzustellen.

Gerade diese Verbindungen sind aber für Synthesen und Konstitutionsermittlungen an Kohlehydraten äußerst wichtig, da der Isopropylidenrest leicht und elegant wieder entfernt werden kann, ohne daß das sonst sehr labile Zuckermolekül weiter verändert wird.

Für verschiedene Syntheseversuche in der Reihe der Uronsäuren wollten wir an Stelle der 6-Tosylglucose auch die 6-Jodglucose verwenden,

[1] *J. W. Oldham* und *J. K. H. Rutherford*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 366 (1932).

[2] *B. Helferich* und *M. Vock*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1807 (1941).

[3] *F. Reber* und *T. Reichstein*, Helv. Chim. Acta **29**, 343 (1946).

[4] *D. J. Bell*, *E. Friedmann* und *S. Williamson*, J. Chem. Soc. [London] **1937**, 252.

[5] *H. Ohle* und *W. Mertens*, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2176 (1935).

[6] *K. Freudenberg* und *K. Raschig*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1633 (1927).

weil wir uns davon einen rascheren und besseren Reaktionsverlauf versprachen. Wir arbeiteten daher die von *Bell* und *Friedmann*[4] angegebenen Versuche zur Darstellung der 1,2-Isopropyliden-6-jodglucose nach, erhielten aber so wie diese Autoren nur schwefel- und halogenfreie Produkte.

Da die 1,2-Isopropyliden-6-jodglucose unserer Annahme nach sehr temperaturempfindlich ist, versuchten wir zuerst durch Erniedrigung der Reaktionstemperatur und später durch Variation des Reaktionsmediums einen besseren Enderfolg zu erzielen. Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß bei längerer Reaktionszeit die Lösung langsam sauer wurde. Wir vermuteten daher, daß Jodwasserstoff gebildet würde, der dann durch Nebenreaktionen die Bildung der angestrebten Verbindung unmöglich macht. Wir führten die weiteren Versuche so durch, daß wir den gebildeten Jodwasserstoff abfingen, und zwar arbeiteten wir entweder im Autoklaven in einem Silbereinsatz oder in einer gewöhnlichen Glasapparatur unter Rückfluß bei Gegenwart von Silberflitter oder Silberpulver.

Tatsächlich gelang es uns so, erstmalig die 1,2-Isopropyliden-6-jodglucose präparativ aus der entsprechenden Tosylverbindung in reiner kristalliner Form mit 30% Ausbeute darzustellen.

Experimenteller Teil

I. Darstellung von 1,2-Isopropylidenglucose

Es wurde im wesentlichen nach *Mehltretter*[7] gearbeitet, nur konnte durch Einführung einer Essigesterextraktion bei der Isolierung des Endproduktes die Literaturausbeute von 55 auf 72% erhöht werden.

II. Darstellung von 1,2-Isopropyliden-6-tosylglucose

Die Darstellung erfolgt in Anlehnung und Kombination von Vorschriften nach *Blindenbacher* und *Reichstein*[8] und *Ohle* und *Dickhäuser*[9], wodurch eine wesentliche Vereinfachung der Methodik erreicht wurde.

100 g 1,2-Isopropylidenglucose werden in 500 ccm absolutem Pyridin und 300 ccm alkoholfreiem Chloroform bei 20° C gelöst und unter Vibrorührung eine Lösung von 90 g Tosylchlorid in 200 ccm Chloroform unter Kühlung dazutropfen gelassen. Die homogene Lösung wird 24 Stdn. bei 20° C vibriert. Nach dieser Zeit wird das Lösungsmittelgemisch im Vakuum abdestilliert, wobei die Temperatur nicht über 40° C steigen darf.

Der Rückstand wird in 1000 ccm Benzol aufgenommen und mit Wasser, verdünnter HCl, Wasser und $NaHCO_3$-Lösung gewaschen, bis alles Pyridin entfernt ist. Dann wird die Benzollösung kurz über $CaCl_2$ getrocknet, filtriert

[7] *C. L. Mehltretter, B. H. Alexander, R. L. Mellies* und *C. E. Rist*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2424 (1951).
[8] *F. Blindenbacher* und *T. Reichstein*, Helv. Chim. Acta **31**, 1669 (1948).
[9] *H. Ohle* und *E. Dickhäuser*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2593 (1925).

und im Vakuum eingedampft. Nach Versetzen mit Petroläther kristallisiert die 1,2-Isopropyliden-6-tosylglucose im Kühlschrank rein aus.

Ausbeute 105 g (62% d. Th.). Schmp. 108° C. $[\alpha]_D^{20} = 9{,}2°$ (Chloroform).

III. Darstellung von 1,2-Isopropyliden-6-jodglucose

20 g 1,2-Isopropyliden-6-tosylglucose werden in 200 ccm Aceton gelöst und mit 10 g feingepulvertem KJ im Silbereinsatz des Vibroautoklaven 24 Stdn. bei 60° C reagieren gelassen. Nach Abdampfen des Acetons im Vakuum wird der Rückstand in Chloroform-Wasser aufgenommen und die organische Schicht mit Wasser gewaschen. Von dem sich ausscheidenden AgJ wird abfiltriert und die Chloroformphase mit $CaCl_2$ getrocknet.

Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft und der Rückstand aus Äther-Petroläther umkristallisiert.

Ausbeute 5,3 g (30% d. Th.). Schmp. 95 bis 96° C. $[\alpha]_D^{20} = 20{,}2°$ (Chloroform).

Analyse: Ber. C 32,8, H 4,35, J 38,5. Gef. C 33,1, H 4,84, J 38,3.

Man kann auch in einem Schliff-Sulfierkolben mit Vibrorührer, Rückflußkühler und Thermometer unter den oben angegebenen Bedingungen arbeiten, wenn man dem Reaktionsgemisch ungefähr 6 g Silberflitter zusetzt. Die dabei erreichte Ausbeute ist eine ähnliche wie oben angegeben. Verlängerung der Reaktionszeit gibt eher schlechtere Ausbeuten.

Zur Bestimmung des Jodgehaltes schlossen wir die Substanz nach *Wurzschmitt* auf[10]. Anstatt die Jodbestimmung wie üblich gravimetrisch durchzuführen, versuchten wir volumetrisch zu arbeiten.

Dies gelang uns durch eine Abänderung der Arbeitsvorschrift von *Kainz* und *Resch*[11] zur Bestimmung von Brom und Chlor. Man kann annehmen, daß die bei der Jodbestimmung möglichen Fehlerquellen sich hauptsächlich aus der Reaktion von NaJ und $NaJO_3$ im sauren Milieu durch dabei freiwerdendes Jod ergeben.

Wir setzten daher im Gegensatz zu *Kainz* und *Resch* der alkalischen Aufschlußlösung vor dem Ansäuern überschüssige Silbernitratlösung zu.

Durchführung der Jodbestimmung

Die zu bestimmende Substanz wird direkt in die Nickelbombe eingewogen und nach Versetzen mit 2 bis 3 Tropfen Glykol mit körnigem Na_2O_2 überschichtet. Die Bombe wird dann schnell verschlossen und 1 Min. lang erwärmt.

Nach dem Abschrecken mit Wasser wird der Tiegel in einen großen Titrierkolben gegeben und einige Min. zum Kochen erhitzt. Nach dem Entfernen des Tiegels wird mit einigen Kubikzentimetern 10%iger Na_2SO_3-Lösung versetzt und einige Min. gekocht.

Sodann wird *abgekühlt*, mit einem Spatel Harnstoff versetzt und zur noch *alkalischen Lösung* n/30-$AgNO_3$-Lösung im Überschuß zugegeben.

[10] *B. Wurzschmitt*, Mikrochem. **36/37**, 769 (1950).
[11] *G. Kainz* und *A. Resch*, Mikrochem. **39**, 292 (1952).

Darauf wird schnell nach Zugabe von Phenolphthalein mit konz. HNO_3 sauer gemacht und einige Min. bis zur vollständigen Vertreibung von SO_2 gekocht. Das Abfiltrieren des Silberjodidniederschlages ist in diesem Falle unnötig.

Nach dem Abkühlen wird mit Stärkelösung und Jodlösung versetzt und sodann mit einer n 30-KJ-Lösung titriert. Der Endpunkt der Titration wird durch mehrmaliges Titrieren mit n/30-$AgNO_3$- und n/30-KJ-Lösung ermittelt. Auch Titration nach *Mohr* führt zu guten Analysenwerten.

Testanalysen ergaben bei Halbmikroeinwaagen Analysenwerte, die auf $\pm 1\%$ übereinstimmten.

2,4,6-Triphenylphenoxyl, ein wirksamer Polymerisationsinhibitor

(Kurze Mitteilung)

Von

J. W. Breitenbach, O. F. Olaj und **A. Schindler**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 3. Dezember 1957)

Ein neues, verhältnismäßig stabiles Sauerstoffradikal, 2,4,6-Triphenylphenoxyl (TPP), das in Lösung mit dem Dimeren (Di-TPP) im meßbaren Gleichgewicht steht, haben *Dimroth* und Mitarbeiter[1] durch Oxydation des 2,4,6-Triphenylphenols dargestellt. Dieses Radikal schien uns besonders im Zusammenhang mit den Problemen, die wir in früheren Arbeiten über die Polymerisationsverzögerung durch Chinone angetroffen hatten, einer Untersuchung seines Verhaltens bei der Polymerisation ungesättigter Verbindungen wert zu sein[2].

Wir berichten hier über das Ergebnis einiger orientierender Versuche mit *Styrol* und *Acrylnitril*.

1. *Styrol* wurden je $1 \cdot 10^{-3}$ Mole Azoisobuttersäurenitril (AIBN) und Di-TPP pro Mol Styrol zugesetzt. Es bildet sich eine violettgefärbte Lösung. Bei einer Reaktionstemperatur von 50° ist die durch das Radikal verursachte Färbung nach höchstens 15 Min. verschwunden. Während dieser Zeit wird kein durch Methanol fällbares Polymeres gebildet. Praktisch mit derselben Geschwindigkeit wird aber das TPP auch ohne Zusatz von AIBN umgesetzt. Es treten also so rasche Reaktionen (Addition an die Doppelbindung, vielleicht auch Substitution des Benzolkernes) zwischen Styrol und TPP auf, daß demgegenüber der Verbrauch durch die Polymerisation nicht ins Gewicht fällt.

[1] *K. Dimroth, F. Kalk, G. Neubauer*, Chem. Ber. **90**, 2058 (1957).

[2] Herrn Prof. Dr. *K. Dimroth* danken wir bestens für die freundliche Überlassung einer Probe des reinen festen Di-TPP.

2. *Acrylnitril* gibt bei Gegenwart von TPP bei Anregung mit AIBN keine Trübung durch Abscheidung von Polymeren. Es findet auch hier eine Reaktion zwischen dem Monomeren und TPP ohne Gegenwart eines Polymerisationsstarters statt, die allerdings bei 50° etwa 40mal langsamer verläuft als beim Styrol. Hier ist es daher durch Verwendung eines sehr wirksamen Starters möglich, den durch die Polymerisation bedingten Umsatz des TPP zu messen. Wir haben zu diesem Zweck o-Chlorbenzoylperoxyd verwendet. $5 \cdot 10^{-3}$ Mole o-Chlorbenzoylperoxyd und $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ Mole Di-TPP pro Mol Acrylnitril lassen bei 50° nach 25 Min. die durch das TPP-Radikal bedingte Rotfärbung verschwinden; ohne Starter bleibt die Farbe etwa 6 Stdn. bestehen. Solange die Lösung noch gefärbt ist, bleibt sie völlig klar, erst nach der Entfärbung tritt die durch das Peroxyd hervorgerufene Polymerisation, erkennbar an der entstehenden Trübung, ein. Unter diesen Umständen kann man das TPP zur Bestimmung der Startgeschwindigkeit der Polymerisation verwenden, wofür es wegen der Ausschaltung von Mischpolymerisations- und Übertragungseffekten besser als die Chinone geeignet sein wird. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Versuch zur Isolierung einiger Substanzen aus der Wurzel von Peucedanum alsaticum L.

(Kurze Mitteilung)

Von

V. Dadák

Aus dem Chemischen Institut der Medizinischen Fakultät der Palacký-Universität in Olmütz, Tschechoslowakei

(Eingegangen am 3. Oktober 1957)

Beim Versuch, eine unstabile antibiotische Substanz aus *Peucedanum alsaticum* L. zu isolieren, wurden aus der Wurzel dieser Pflanze Phytosterin und D-Mannit gewonnen. Mit Hilfe der Papierchromatographie wurde der Nachweis von Saccharose, Glucose und Fructose erbracht.

Die Gattung *Peucedanum (Daucaceae)* ist in Mitteleuropa durch zahlreiche Arten vertreten. *Wehmer*[1] und *Klein*[2] geben an, bei den einzelnen Repräsentanten dieser Gattung Terpene, höhere Alkohole, Carbonsäuren, Alkaloide, Cumarine und Flavone gefunden zu haben. Aus einigen Arten der Gattung *Peucedanum* wurden von *Späth* und Mit-

[1] *C. Wehmer*, Die Pflanzenstoffe, S. 559. Jena. 1911.

[2] *G. Klein*, Handbuch der Pflanzenanalyse. Wien. 1932. Spezielle Analyse I. und II. Teil. Organische Stoffe I. und II. Teil.

arbeitern[3] Substanzen aus der Gruppe der Cumarine und Chromone isoliert. In Steppengegenden kommt verhältnismäßig häufig eine wild wachsende Art der Pflanze *Peucedanum alsaticum* L. vor. Mit dieser Pflanze, die auf den Pouzdřaner Hügeln bei Brünn gesammelt wurde, befaßten sich *Rosypal* und *Martinec*[4], die feststellten, daß vor allem in den Wurzeln des *Peucedanum alsaticum* L. biologische Wirkstoffe enthalten sind. Der aus der Wurzel gewonnene Alkoholextrakt weist die größte antibiotische Wirkung gegenüber den pathogenen Mikroorganismen der Stämme Bacillus, Micrococcus, Streptococcus, Shigella und Pasteurella auf.

Wir versuchten, die Wirkstoffe aus der Wurzel von *Peucedanum alsaticum* L. zu isolieren. Es wurde jedoch festgestellt, daß dies unstabile Stoffe sind, die besonders im alkalischen Medium inaktiviert werden. Bei der mit den üblichen Lösungsmittelsystemen (Butanol-Essigsäure-Wasser) durchgeführten Papierchromatographie bewegen sie sich mit der Front vorwärts. Nach Hydrierung und nach Methylierung mit Diazomethan geht ihre Wirksamkeit völlig verloren. Es ist uns bisher nicht gelungen, diese Wirkstoffe in reinem Zustand zu isolieren und dieses Problem bleibt Gegenstand weiterer Untersuchungen. Isoliert wurden jedoch Phytosterin und D-Mannit. Mit Hilfe der Papierchromatographie konnten Zucker, deren R_f-Wert mit jenem der Saccharose, Glucose und Fructose identisch ist, festgestellt werden.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

300 g bei Labortemperatur getrocknete, fein gemahlene Wurzeln von *Peucedanum alsaticum* L., die im Herbst 1955 auf den Pouzdřaner Hügeln gesammelt wurden, wurden mit Äthylalkohol bei Labortemperatur extrahiert. Aus dem Petrolätheranteil wurde ein Phytosterolgemisch vom Schmp. 130 bis 133°, $[\alpha]_D^{23} = -37{,}4° \pm 2°$ ($c = 0{,}536$, $l = 1$ dm, $CHCl_3$) isoliert. Die *Salkowski-* und *Liebermann-Burchard*-Reaktion sind positiv. Nach Ausschütteln mit Äther und Chloroform wurde der wäßr. Rückstand im Vak. eingedickt (Ausbeute 5,5 g). Mit Hilfe der aufsteigenden Papierchromatographie wurde das Vorhandensein von Zuckern mit dem R_f-Wert der Saccharose, Glucose und Fructose festgestellt. Nach Hinzufügen von Methanol kristallisierte bald eine Substanz vom Schmp. 164 bis 165°, $[\alpha]_D^{21} = -2{,}1 \pm 2°$ ($c = 1{,}78$, $l = 2$ dm, H_2O). Nach zweimaliger Rekristallisation aus Methanol lag sie in einer Menge von 285 mg vor. Diese Substanz reduzierte *Fehling*sche Lösung nicht, bei der aufsteigenden Papierchromatographie (Butanol-Essigsäure-Wasser = 4 : 1 : 1) wies die Substanz einen mit Sorbit, D-Mannit und Dulcit identischen R_f-Wert auf.

$C_6H_{14}O_6$. Ber. C 39,56, H 7,74. Gef. C 39,41, H 7,72.

[3] *E. Späth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, A, 83 (1937).

[4] *S. Rosypal* und *T. Martinec*, Spisy přírodovědecké fakulty Masarykovy university, Brno 1952/1, 1.

Auf Grund der gewonnenen Werte wurde angenommen, daß es sich um D-Mannit handle. Bekräftigt wurde unsere Ansicht durch den Mischschmelzpunkt der isolierten Substanz mit D-Mannit, der keine Depression aufwies, und weiters durch die Bereitung des Hexaacetylderivates.

Zu 175 mg in absolutem Pyridin gelöstem D-Mannit wurden 1,8 ml Acetanhydrid hinzugefügt. Das Gemisch wurde 3 Tage lang bei Labortemperatur stehengelassen, um in Reaktion zu treten. Nach zweimaliger Rekristallisation des gewonnenen Produktes aus Äthylacetat wurden 274 mg D-Mannithexaacetat vom Schmp. 120 bis 121°, $[\alpha]_D^{21} = 24{,}4 \pm 2°$ ($c = 2{,}99$, $l = 2$ dm, $CHCl_3$) gewonnen.

$C_{18}H_{26}O_{12}$. Ber. C 49,77, H 6,03, $COCH_3$ 59,46.

Gef. C 49,94, H 6,06, $COCH_3$ 59,61.

In der Literatur[5] werden dieselben Werte für D-Mannithexaacetat angeführt.

Herrn Prof. Dr. *Frant. Šantavý*, Olmütz, danke ich für die wertvollen Ratschläge und für die der Leitung dieser Arbeit gewidmete Zeit.

[5] *R. M. Hann* und *C. S. Hudson*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 925 (1942); Chem. Abstr. **36**, 3156[6] (1942).

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky †, Wien IX, Währinger Straße 38. Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Brandstätter-Kuhnert, M. und **H. Weiß.** Zur Mischkristallbildung in der isomorphen Gruppe: Anthracen, Phenanthren, Carbazol und Fluoren 1007

Breitenbach, J. W., O. F. Olaj und **A. Schindler.** 2,4,6-Triphenylphenoxyl, ein wirksamer Polymerisationsinhibitor (Kurze Mitt.) 1115

Himpan, J. Thermische Zustandsgleichung für Gasgemische: abgeleitete Größen (Kurze Mitt.) 1105

Kudielka, H., H. Nowotny und **G. Findeisen.** Untersuchungen in den Systemen: V—B, Nb—B, V—B—Si und Ta—B—Si 1048

Schmid, H. und **Ch. Essler.** Kinetik und Mechanismus der Diazotierung XIII 1110

Schurz, J. und **E. Kienzl.** Untersuchungen an Carboxymethylcellulose. IV. 1017

Organische Chemie und Biochemie

Berbalk, H. und **O. Schier.** Über den Einfluß des Dissoziationsgrades chemischer Substanzen auf ihre papierelektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit 1095

Broda, E., O. Hromatka, W. Zischka und **K. Karrer.** Weitere Stoffwechselversuche mit radioaktivem Buttergelb 1031

Brunner, O. und **C. Lentner.** Eine amperometrische Methode zur Bestimmung des Amylosegehaltes von Stärke verschiedener Getreidearten und -sorten 1024

Dadák, V. Versuch zur Isolierung einiger Substanzen aus der Wurzel von Peucedanum alsaticum L. (Kurze Mitt.) 1116

Hromatka, O., E. Preininger und **F. Sauter.** Untersuchungen über Phenthiazinderivate VIII: Basisch substituierte 10-Acyl-phenthiazin-9-dioxyde 1077

Kratzl, K. und **E. Meisert.** Über Amidine, Imidazoline und Tetrahydropyrimidindionderivate mit Guajacylgruppierung. X. Mitt. 1056

Kratzl, K. und **E. Meisert.** Über basische Äther des Vanillins und seiner Derivate. XI. Mitt. 1064

Metlesics, W., E. Schinzel, H. Vilcsek und **F. Wessely.** Über die Einwirkung von Bleitetraacetat auf Phenole VI 1069

Nógrádi, Th. Untersuchungen über Rauwolfia-Alkaloid-Modelle II..... 1087

Riemschneider, R., K. Schneider, S. Brennecke, H. D. Otto und **O. Matzer.** Zimtsäureester der Dihydroxypivalinsäure 1099

Szabolcs, O. und **V. Prey.** Zur Darstellung der 1,2-Isopropyliden-6-jodglucose. (Kurze Mitt.) 1112

LED IN STACKS

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden

Redakteure: **J. A. Christiansen, A. I. Virtanen, O. Hassel** und **Karl Myrbäck**

Sekretär:

Fil. lic. **Gunnar Neumüller**, Biokemiska Institutet, Stockholm Va, Schweden

Anzeigenchef:

Dipl. Ing. **Harald Nyberg**, Parkgatan 7 A 14, Helsingfors, Finnland

Redaktionsausschüsse:

Dänemark: **J. A. Christiansen** (Pres.), **N. Bjerrum, S. K. Hagen, K. A. Jensen, A. Langseth, K. Linderstrøm-Lang, K. J. Pedersen.** — Finnland: **A. I. Virtanen** (Pres.), **K. Buch, P. Ekwall, S. Kilpi, N. J. Toivonen, E. Tommila.** — Norwegen: **O. Hassel** (Pres.), **A. Følling, M. G. Raeder, N. A. Sørensen.** — Schweden: **K. Myrbäck** (Pres.), **E. Adler, H. Erdtman, J. A. Hedvall, G. Hägg, E. Larsson, H. Theorell, A. Tiselius, A. Ölander.**

Band 1 (1947) 973 Seiten, **Band 2** (1948) 961 Seiten,
Band 3 (1949) 1479 Seiten, **Band 4** (1950) 1634 Seiten,
Band 5 (1951) 1442 Seiten, **Band 6** (1952) 1590 Seiten,
Band 7 (1953) 1444 Seiten.

Bezugspreis ab Band 8 (1954) $ 12.— zuzüglich Postgebühren.

Die bisher erschienenen Bände, von denen nur noch geringe Restbestände vorhanden sind, kosten pro Band $ 8.50. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Ejnar Munksgaard, Nörregade 6, Kopenhagen (Dänemark), erfolgen.

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas

Fondé en 1882 par

W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder et **A. C. Oudemans**

Herausgegeben von der Königlichen Niederländischen Chemischen Gesellschaft

Das „Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas" nimmt zum Abdruck im allgemeinen nur Mitteilungen von Mitgliedern der Königlichen Niederländischen Chemischen Gesellschaft, die gleichzeitig Bezieher des Recueils sind, an. Um Mitglied dieser Gesellschaft zu werden, wende man sich an das Sekretariat: Lange Voorhout 5, Haag

Das Recueil enthält in deutscher, englischer oder französischer Sprache verfaßte Arbeiten und erscheint möglichst alle Monate (am 15. jedes Monates), außer im August und September, in Heften von wechselndem Umfang. Man abonniert bei D. B. Centen's Uitgeversmaatschappij, 1e Weteringplantsoen 8, Amsterdam, und bei allen Buchhandlungen der Niederlande und des Auslandes. Der Bezugspreis beträgt 30.– Gulden für die Niederlande und 32.50 Gulden für das Ausland. Der Verfasser erhält 75 Sonderabdrucke seiner Arbeit kostenlos.

Bureau der Redaktion: Lange Voorhout 5, Haag.

Zu beziehen durch Ihre Buchhandlung

Printed in Austria